

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

E.A.P. DE QUÍMICA

Estudio de la biosorción de Co (II) por el alga marina

Macrosystis Pyrifera

TESIS

para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Melissa Rabanal Atalaya

ASESOR

Nelson Juvenal Tapia Huanambal

Lima – Perú

2006

ASESOR

Dr. Nelson Juvenal Tapia Huanambal

Profesor Principal del Departamento Académico de Fisicoquímica
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

MIS AGRADECIMIENTOS A:

A Dios, porque en todo momento está conmigo, por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios universitarios y por permitirme cumplir mis metas.

A mis padres y hermanos, por todo el trabajo y confianza que siempre han depositado en mí.

Al Dr. Manuel Burga Díaz y colaboradores por su apoyo en mi participación en CLABA (Congreso Latinoamericano de Biotecnología Algal) en Argentina.

Al Dr. Nelson Tapia Huanambal, asesor de mi tesis, por haberme guiado en la línea de la investigación, por sus enseñanzas, apoyo constante, formación académica y amistad sincera brindada.

A los profesores de la Escuela Académico Profesional de Química, y en especial, a la profesora Dolores Rivera por sus enseñanzas y por su amistad.

A los Biólogos César Córdova Castañeda y Olga Riofrío Vargas de Córdova, Catedráticos de la UNMSM, por su valiosa ayuda en la clasificación y recolección de las algas.

A mis amigos, en especial a: Jeyssi Suarez, Ruth Castillo, Arthur Alvarez, Luzmila Díaz, María Vega, Silvia Bastidas, Henry Loyaga e Inés Villegas por su amistad sincera brindada.

A todos ellos mi sincero agradecimiento.

**SUSTENTADA Y APROBADA POR EL
JURADO:**

Presidente: M Sc. Scila Reategui Sánchez

Miembro: M Sc. Holger Maldonado García

Asesor: Dr. Nelson Tapia Huanambal

Fecha de sustentación: 27 de noviembre del 2006

I. SUMMARY

In the present work, the biosorption of Co (II) from diluted solutions was investigated by *Macrosystis pyrifera* brown seaweed.

According to experimental data in the swelling grade shown the optimum pH of 5. The time optimum of the kinetic of the biomass without pre-treatment was 60 min and 15 min for the biomass pre-treatment.

The swelling grade for the biomass pre-treatment is smaller than the biomass without pre-treatment, because the reticulation with Ca^{+2} form CaAlg which is insoluble in water.

According to experimental data, the optimum conditions of biosorption were found to be: pH of 5, biomass particle size <180 μm and mass of biosorbent of 0,3 g. Furthermore, the time optimum of the kinetic in the biosorption process was 1,5 hours. According to the pattern Langmuir, the maximum capacity of biosorption was 47,80 mg/g and the constant $b=0,0114$.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado la biosorción de Co (II) a partir de soluciones diluidas, usando como bioadsorbente al alga marina parda *Macrosytis pyrifera*.

De los datos experimentales en el grado de hinchamiento muestran que el pH óptimo es 5. Del estudio de la cinética se observa que el tiempo óptimo es 60 min para la biomasa sin tratar y 15 min para la biomasa pre-tratada.

Además, se observó que el grado de hinchamiento para la biomasa pre-tratada es menor que la biomasa sin tratar, ya que al reticularla con Ca^{+2} forma CaAlg que es insoluble en agua.

Los resultados experimentales muestran que los parámetros óptimos para el proceso de biosorción son: pH=5, tamaño de partícula menor de $< 180 \text{ um}$ y cantidad de biomasa de 0,3 g. Además, del estudio de la cinética del proceso de biosorción se determinó que el tiempo óptimo es de 1,5 horas. Usando la ecuación de Langmuir se obtiene que la capacidad máxima de biosorción es 47,80 mg/g y la constante $b=0,0114$.

II. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación ambiental se ha incrementado debido al gran desarrollo manufacturero, metalúrgico, minero, textil, electroquímico, etc.. Los esfuerzos realizados para disminuir la concentración de metales pesados a niveles mundialmente permitidos han sido el desafío de los últimos veinte años.¹

Las técnicas como precipitación, floculación, filtración, resinas de intercambio iónico, biosorción, ósmosis inversa y extracción con solventes han sido desarrolladas para la remoción de metales pesados en aguas residuales.

Entre estas técnicas, la biosorción ha demostrado ser eficiente y ventajosa ya que tiene una alta afinidad por los iones de metales pesados en soluciones diluidas, no generan residuos y los materiales utilizados como bioadsorbentes se pueden regenerar, son abundantes y baratos.^{4,6,9,13,15,17,21-24,26,32,38-39}

El cobalto, metal pesado importante, tiene efectos tanto beneficios como dañinos para la salud.

El cobalto se utiliza como un catalizador tanto en catálisis homogénea como heterogénea para sintetizar combustibles, alcoholes, aldehídos, actúa como un agente desecante en pinturas, barnices, tintas, y como un pigmentador (cobalto azul y cobalto verde) en el vidrio, cerámicas y pinturas.^{46,50}

Se utiliza cobalto para sintetizar aleaciones con alta estabilidad térmica, resistente al desgaste y a la corrosión.^{45,47,49}

Estas aleaciones tienen una variedad de usos en aplicaciones militares e industriales, por ejemplo, en motores de aviones, imanes, aleación dental y quirúrgica llamada vitallium y en herramientas para cortar y triturar. También se usan en caderas y rodillas artificiales.⁴⁶

Otra aplicación importante del cobalto se encuentra en los carburos cementados y en los recubrimientos metálicos por deposición electrolítica por su aspecto, dureza y resistencia a la oxidación.⁵⁰

En medicina e investigación, se utiliza ^{60}Co como fuente de rayos gamma para esterilizar equipos médicos y productos de consumo, en quimioterapias para pacientes con cáncer o tumor. El ^{60}Co se ha usado también para estabilizar o prolongar la vida de los alimentos, para matar bacterias, desinfectar frutas, granos y para retardar la maduración de frutas.⁴⁷

El cobalto es beneficioso porque forma parte de la vitamina B₁₂ (cianocobalamina), la cual es esencial para mantener una buena salud en animales y en seres humanos.⁴⁵⁻⁵⁰ Además, el cobalto en concentraciones entre 0,16 a 1,0 mg de cobalto/kg del peso corporal es usado como tratamiento para la anemia incluso en mujeres embarazadas, debido a que estimula la producción de glóbulos rojos, sin embargo, la ingesta de altas concentraciones de cobalto produce anemia ya que ocurren reacciones de desplazamiento del hierro por el cobalto.⁴⁷

El cobalto ingresa al medio ambiente por el procesado de minerales, participa en la producción y uso de compuestos químicos. Dichos procesos generan contaminación de las aguas con Co (II), las cuales son peligrosas para el ser humano generando dermatitis, problemas cardiacos, daños al hígado, de visión; disminuyen la actividad de la glándula tiroidea y favorecen la formación del bocio.⁴⁶⁻⁴⁹ Además, la Agencia Internacional para la investigación del cáncer (IARC) ha determinado que el cobalto no radiactivo es un posible carcinógeno para los seres humanos.⁴⁶⁻⁴⁸

Por ello, la EPA recomienda que no debe haber más de 01 ppm en el agua para beber⁴³ y 0,05 ppm en aguas para uso agrícola e irrigación según OMS.⁴⁴

Por las razones expuestas, en la presente investigación se ha usado la técnica de biosorción para la remoción de Co (II) a partir de soluciones diluidas utilizando como adsorbente al alga marina parda *Macrosystis Pyrifera*.

III. OBJETIVOS

- - - Estudiar el proceso de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera*.
- - - Determinar los parámetros óptimos en el proceso de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera*, tales como: pH, tamaño de partícula y masa del biosorbente.
- - - Determinar la capacidad máxima de biosorción utilizando la Ecuación de Langmuir.
- - - Estudio de la cinética y el grado de hinchamiento en el proceso de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera*.

IV. IV. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 PROCEDENCIA DEL ALGINATO

De las algas marinas pardas (Phaeophitas) se extraen diferentes polímeros como: alginato, agar, laminarias, fucooidanos, carragenina, los cuales tienen diferentes usos, pero de ellos destaca enormemente el alginato, polisacárido de elevado peso molecular que constituye entre 10-40% del peso seco, por sus múltiples usos y aplicaciones en diferentes industrias.

Las algas pardas crecen en todas las regiones de aguas frías del mundo, preferentemente, en los hemisferios norte y sur, existiendo una gran variedad de especies, las cuales varían en tamaño, forma, así como en el porcentaje y calidad del alginato que proceden.¹⁸ Las especies donde encontramos el alginato tanto en la pared celular como en las regiones intercelulares son: *Laminaria hyperborea*, propio de las costas de Noruega, donde incluso se colecta en forma mecanizada en aguas poco profundas, *Laminaria digitata*, presente en el Cantábrico, *Laminaria japonica*, que se cultiva en China y Japón, *Macrocystis pyrifera*, de las aguas del Pacífico, algunas especies de los géneros *Lessonia*, *Ecklonia*, *Durvillaea* y *Ascophyllum*.

El Perú cuenta con una variedad de algas marinas pardas, de las cuales destacan *Macrosystis pyrifera*, que puede alcanzar un tamaño de 8 metros de longitud, *Lessonia Trabeculata* y *Eisonia cokeri*, que oscilan entre 1 a 3 metros. Estas algas crecen principalmente en Lima, Ica, Moquegua, Arequipa, Ancash, La Libertad, Piura, a una temperatura entre 13 y 20° C, pudiendo alcanzar hasta los 20-30 metros de profundidad. Realizan la fotosíntesis, tienen altas tasas de crecimiento y

renovación anual, lo que las hace un recurso natural renovable de gran importancia.

En la actualidad, varios países extraen el ácido algínico y sus derivados de sodio, calcio, potasio, amonio y propilenglicol.

Como referencias tenemos al Japón, que desde el año 1923 se está dedicando a la extracción de este ficocoloide, denominación que se da al agar, carragenina y alginato.

En América, el mayor productor es la compañía Kelco, San Diego, California, que desde 1926, su producción sobrepasa el 50% del total y cuya materia prima es *Macrosystis pyrifera*, abundante en las costas de California.¹⁸

En el Perú, a pesar que a nivel laboratorio se ha encontrado buena calidad de alginato de sodio, no hemos iniciado la explotación industrial de las algas pardas que abundan en nuestro litoral.



(a)



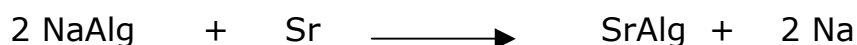
(b)

Principales algas marinas pardas: (a) *Macrosystis pyrifera* y (b) *Lessonia Trabeculata*.

4.2 APLICACIONES DEL ALGINATO

El alginato es ampliamente utilizado como un aditivo para gelificar, formar películas, emulsionar, estabilizar y como un hidrocoloide, es decir, por su capacidad de hidratarse tanto en agua caliente como en agua fría, basándose en estas cualidades no sólo lo encontramos en la alimentación y en medicina sino también en los diferentes productos usados en las industrias químicas como textil, farmacéutica, cosmética, papelería, fotográfica, etc.

Por ejemplo, el alginato es importante en la medicina terapéutica, donde cumple un rol preventivo en toxicología radiactiva. Los ensayos radiactivos se basan en la capacidad que presenta el alginato en fijar el estroncio radiactivo con gran facilidad, según la siguiente reacción química:³⁵



El alginato también es importante como recubrimiento y protección de heridas.

En la industria farmacéutica, el alginato es usado para emulsionar fármacos y complementos vitamínicos. Los recubrimientos de las vitaminas y medicamentos están hechos de alginatos.

El alginato es ampliamente utilizado en la alimentación, ya que es considerado como un ingrediente "seguro y conveniente" por las regulaciones de identificación Standard de los Estados Unidos y por el Consejo económico Europeo (EEC).⁵

En la industria de la margarina, el alginato actúa como un emulsificante y estabilizante.

El alginato es utilizado en la elaboración de sopas, salsas, mayonesas, mostazas, jarabes, mermeladas, yogurt y en pastelería como un agente espesante. En los jugos de fruta, leche y helados como agente estabilizante.

Como agente clarificante de vinos y licores azucarados. En la conservación a bajas temperaturas del pescado y carnes como agente gelificante. Así mismo, el alginato es considerado como un alimento dietético por su bajo contenido en azúcar.

En la industria textil, el alginato interviene en los procesos de acabado, refinado e impresión de los tejidos.

En la industria papelera, el alginato incrementa su suavidad y brillo al papel. En fotografía para revestimiento del material fotográfico.¹⁸

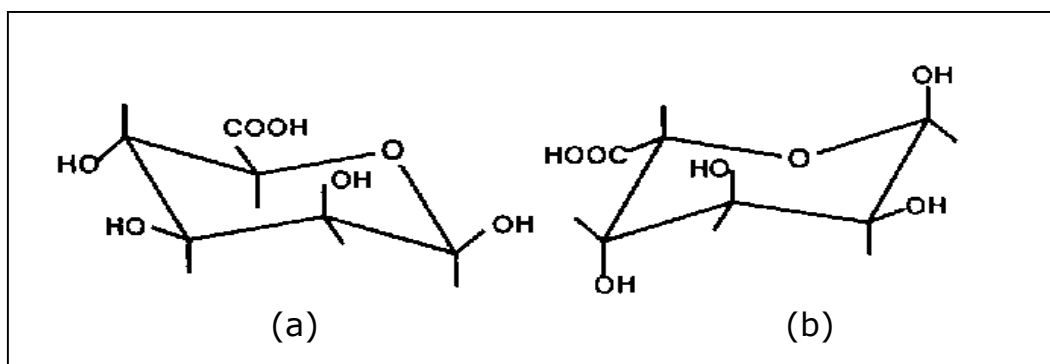
El alginato se emplea en la elaboración de jabones, detergentes, cosméticos, cremas de afeitar, ungüentos, lociones, tónicos, shampoos, en aceites y cremas protectoras del sol por su capacidad de formación de una capa fina sobre la piel.

Además, el alginato también es utilizado como un bioadsorbente en la remoción de iones de metales pesados de efluentes industriales, ya que tiene la capacidad de formar geles con los metales divalentes.

4.3 4.3. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ALGINATO

Los alginatos son las sales del ácido algínico, polisacárido lineal constituido por dos unidades monoméricas, el ácido β -D-manurónico (**M**) y el ácido α -L-gulurónico (**G**). Estos se agrupan en bloques de secuencias **MM**, **MG**, unidos por enlaces glucosídicos β (1-4) y bloques **GG**, **GM**, unidos por enlaces glucosídicos α (1-4).

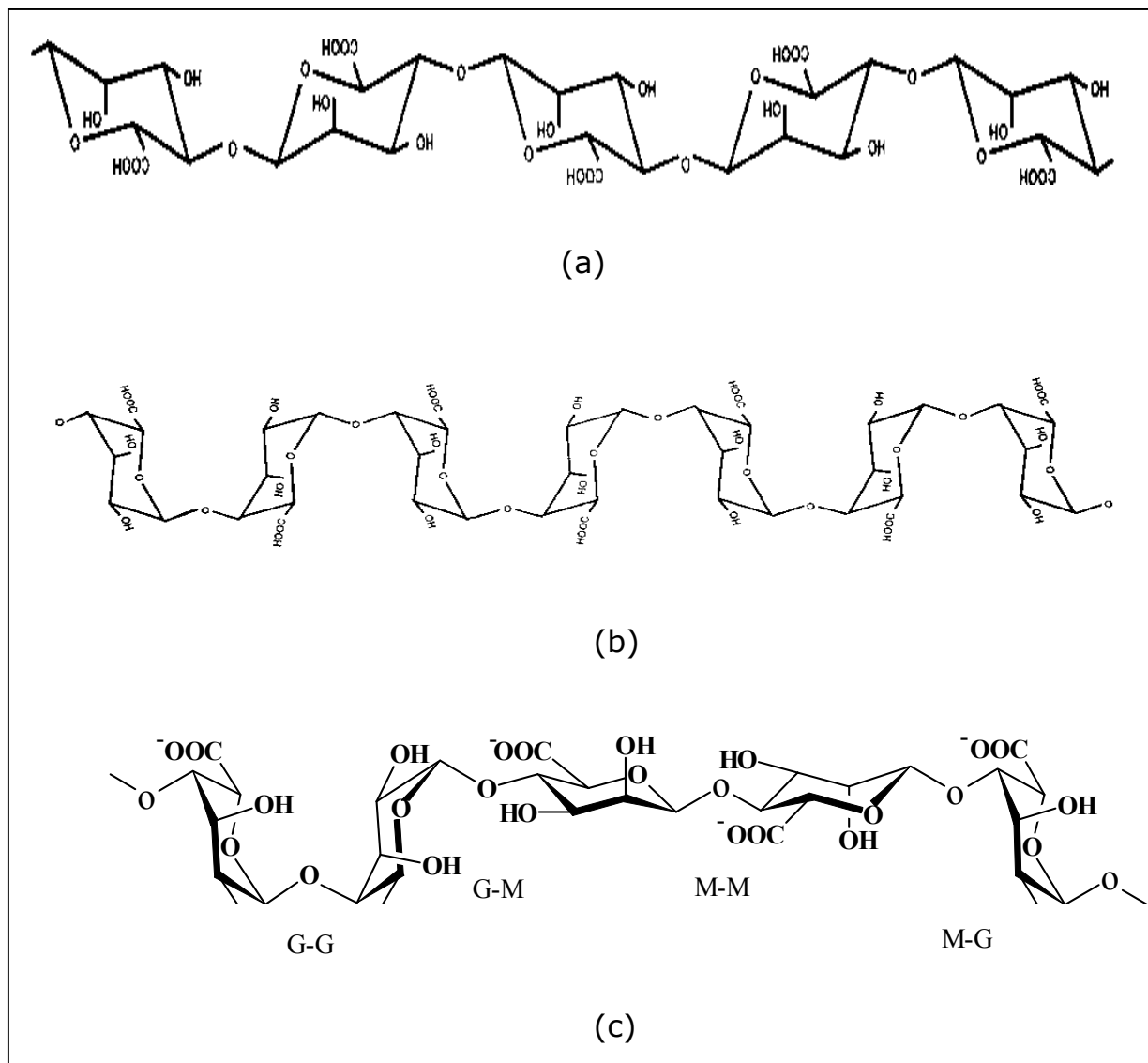
El esquema 01 muestra las dos fórmulas en forma de silla de los dos monómeros que constituyen el alginato.



Esquema 01: Formulas en forma de silla:
(a) ácido β -D- manurónico y (b) ácido α -L-gulurónico.

La cadena polimérica constituyente del ácido algínico y sus sales se componen de tres tipo de bloques: Los bloques MM, consisten en unidades del ácido manurónico, cuya repetición molecular es de 10,35 A°, los bloques GG, los cuales se componen en unidades del ácido gulurónico, cuya repetición molecular es de 8,7 A° y los bloque MG, que consisten en unidades alternadas del ácido manurónico y gulurónico.^{30,33-34}

Los esquemas 02, 03, 04 muestran las configuraciones espaciales que adoptan los bloques M y G debido a los diferentes enlaces glucosídicos entre los carbonos C-1 y C-4 de las unidades monoméricas.



Esquema 02 : (a) Bloques MM, (b) Bloques GG y (c) Bloques MG.

Las bloques MM corresponden a cadenas lineales, que contienen 02 enlaces ecuatoriales (1e, 4e) unidos por moléculas β -D-manurónico en la formación de la cadena polimérica, mientras que los bloques GG, presentan 02 enlaces axiales (1a, 4a) unidos por moléculas

α -L-Gulurónico en la formación de la cadena polimérica, la cual produce una estructura en forma de bucle.

Esta diferencia de conformaciones entre estos dos bloques de homopolímeros es la principal responsable por la afinidad de iones de metales pesados.^{30,33-34} Estudios de Haug demostraron que la afinidad del alginato por los iones de metales divalentes como Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , etc. incrementan con el contenido de segmentos del ácido gulurónico.³⁰

Especie	% M	%G	M:G
<i>Laminaria hyperborea</i>	31	69	0.45
<i>Laminaria digitata</i>	59	41	1.45
<i>Macrocystis pyrifera</i>	61	39	1.56
<i>Ascophyllum nodosum</i>	65	35	1.85
<i>Lessonia nigrescens</i>	60	40	1.50
<i>Ecklonia cava</i> y <i>Eisenia bicyclis</i>	62	38	1.60

Tabla N° 01. Porcentajes de ácido manurónico y ácido gulurónico, proporción M/G.

Es importante destacar que según los porcentajes de los bloques MM, GG y MG, que varían en las distintas especies de algas, serán las características de los geles del alginato.^{17,40} Por ejemplo, el alginato obtenido de *Laminaria hyperborea*, con un alto porcentaje de segmentos

poligulurónicos forma geles rígidos, con baja capacidad de retención de agua y tendencia a la sinéresis (pérdida de agua por proceso de exudación del gel, que produce su contracción). En cambio, el alginato de *Macrocystis pyrifera* o *Ascophyllum nodosum*, con un alto porcentaje de segmentos polimanurónicos forma geles elásticos, con gran capacidad de retención de agua y baja tendencia a la sinéresis.

Cabe resaltar que los porcentajes anteriormente mencionados varían según el grado de desarrollo del alga y condiciones de su crecimiento.

4.4 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL ALGINATO

1. 1. ESTABILIDAD

La estabilidad del alginato depende del grado de polimerización y de la temperatura.

Grado de polimerización.- El grado de polimerización del alginato tiene una relación directa con su peso molecular y la viscosidad de las soluciones.

El alginato que contiene un alto grado polimerización es menos estable y el de menor grado de polimerización es más estables. Dicho fenómeno se produce ya que las moléculas que tienen un alto grado de polimerización se degradan a cadenas de menor tamaño (depolymerización) en pocos meses aún a temperatura ambiente.

Temperatura.- La temperatura tiene una relación directa con la depolymerización.

El alginato que tiene un bajo a medio grado de polimerización se puede mantener a una temperatura de 25 °C por varios años, sin sufrir cambios apreciables en su estructura. Sin embargo, el alginato con un alto grado de polimerización se degradan aún a temperatura ambiente y mientras aumenta la temperatura, el proceso de depolymerización incrementa.

2. 2. VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad fundamental de las soluciones de alginato ya que está permite que el alginato sea utilizado en las diferentes industrias como estabilizante, gelificante y espesante aún a bajas concentraciones.

La viscosidad es afectada por el peso molecular, concentración, temperatura, pH, concentración de iones calcio, tal como se explica a continuación:

Peso Molecular.- A mayor peso molecular del alginato mayor es la viscosidad.

Concentración.- No hay una simple relación entre la concentración y la viscosidad de las soluciones del alginato pero McDowell en 1960, encontró la siguiente ecuación.⁴²

$$\log_{10} \text{viscosity} = a\sqrt{(\text{concentration}) - b}$$

Donde: "a" es una constante relacionado con el grado de polimerización y "b" es una constante particular de acuerdo al tipo de alginato.

Temperatura.- La viscosidad de las soluciones de alginato disminuye a medida que la temperatura aumenta. Como regla general, por el incremento de la temperatura de 1 °C, la viscosidad decrece aproximadamente 2,5 %.^{5,40}

El proceso es reversible, pudiendo volver a la solución original por enfriamiento. Sin embargo, si las soluciones de alginato se mantienen a temperaturas elevadas (mayor de 50 °C) durante periodos extensos, la viscosidad decrece irreversiblemente debido a un proceso de depolimerización.

pH.- La viscosidad varía con el pH, el cuál afecta indudablemente a la estructura del alginato.

Por ejemplo, a un $\text{pH} < 5$, los iones COO^- del alginato se encuentra protonados y por tanto las repulsiones electrostáticas entre las cadenas disminuyen, los puentes de hidrogeno aumentan, aumentando enormemente la viscosidad.⁴¹

A un pH entre 5-11, la viscosidad no se ve afectada. Y a un $\text{pH} > 10$, hay una depolimerización ya que los grupos alcoxi se eliminan, disminuyendo la viscosidad.

Concentración de los iones Calcio.- Bajas concentraciones de los iones calcio en el alginato incrementa la viscosidad favoreciendo una mayor proporción de los monómeros gulurónicos en la cadena polimérica.

La desventaja radica en que las soluciones de alginato con los iones calcio muestran una pérdida de viscosidad con el movimiento mecánico mucho más que el alginato sin calcio.⁴²

3. 3. SOLUBILIDAD

La solubilidad del alginato es fuertemente afectada por el tamaño de partícula.

Partículas pequeñas pueden juntarse rápidamente dando como resultado una aglomeración en las partículas, lo cual produce una rápida hidratación y solubilización. Las partículas grandes son usualmente preferidas porque son fáciles de dispersar y mantener separadas, aunque la velocidad de hidratación y solubilización sea lenta.

La disolución de los polímeros es un proceso lento que ocurre en dos etapas: hinchamiento y solubilización.

El hinchamiento, primer paso de la disolución del polímero, puede definirse como la capacidad de difusión de las moléculas del disolvente en el polímero, incrementando el volumen de este (gel hinchado).

El hinchamiento consta de dos etapas:

- a. a. Difusión de las moléculas del disolvente hacia la parte interna del polímero.
- b. b. Separación del polímero por acción de las moléculas del disolvente formando una capa de solvatación, lo que da lugar al hinchamiento del polímero.

Cabe señalar, en el caso de las moléculas lineales del polímero, el grado de hinchamiento es ilimitado, sin embargo cuando el polímero forma mallas estructurales, es decir cuando las moléculas del polímero han

sido reticuladas con iones divalentes como el Ca^{+2} , limitan el hinchamiento del polímero.

El grado de hinchamiento (α) se puede medir, utilizando la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{(H_f - H_i)}{H_f}$$

Donde:

H_i = Altura inicial del polímero (cm)

H_f = Altura final del polímero después del hinchamiento (cm)

La solubilización del alginato se produce después que las moléculas del disolvente solvatan al polímero. La existencia de limitaciones para la solubilización puede conducir al hinchamiento del polímero sin llegar a la disolución.

Algunas limitantes de la disolución del alginato en agua son los compuestos que compiten con el alginato por el agua necesaria para su hidratación. Por ejemplo, la presencia de azúcar, almidón y proteínas reducen la hidratación del alginato.^{17,42}

Las sales de iones monovalentes como cloruro de sodio tienen un efecto similar a concentraciones mayores al 0,5 %, siendo recomendable añadir estas sustancias después que el alginato fue hidratado y disuelto.

Otras limitantes se pueden citar: elevado peso molecular del polímero, contenido de iones gelificantes, concentración y naturaleza del disolvente.³⁶⁻³⁷

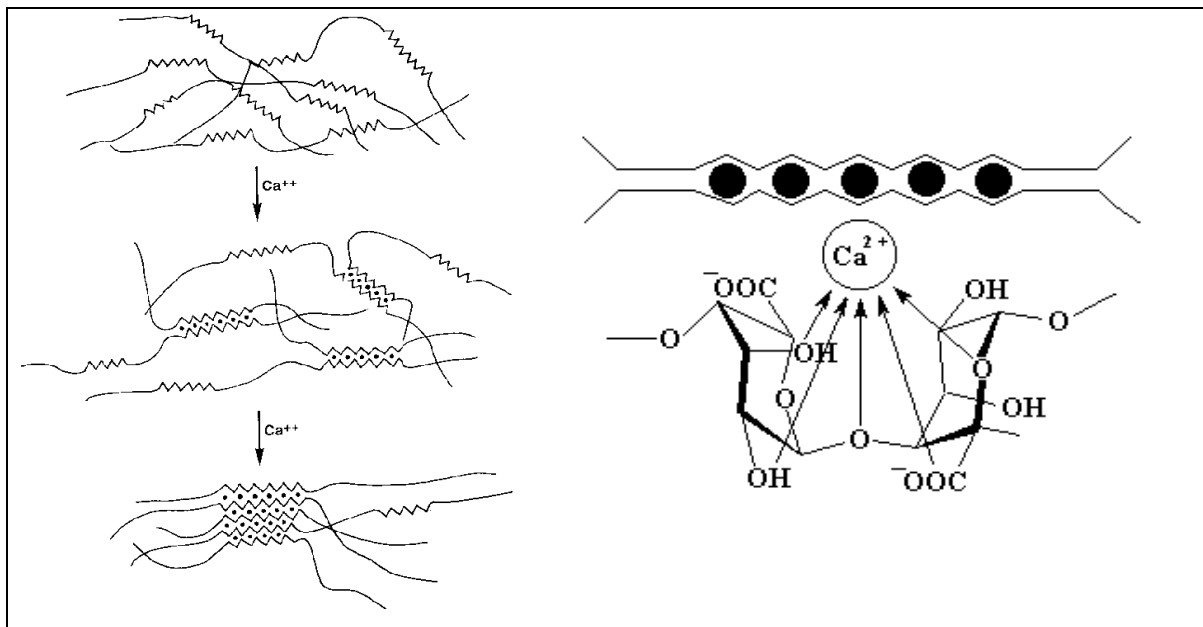
4.5 FORMACIÓN DEL GEL ALGINATO DE CALCIO A PARTIR DEL GEL ALGINATO DE SODIO

Cuando a una solución de alginato de sodio se le agrega una alta concentración de un metal divalente calcio forma un gel insoluble de alginato de calcio.

Diferentes mecanismos han sido propuestos para explicar dicho comportamiento. Por ejemplo, Schweiger propuso que las uniones del ión calcio se forman con los dos grupos carboxilos vecinos en una cadena y coordinados con grupos hidroxilos de otro monómero. Mackie and Preston propusieron que a bajas concentraciones del ión calcio requiere solo de una cadena y de grupos hidróxilos; sin embargo, para altas concentraciones requiere de dos cadenas gulurónicas unidas por los iones carboxilos. Kohn argumentó que la mínima distancia entre los grupos carboxilos de una cadena es $\sim 0,6$ nm, distancia demasiada larga para que los iones calcio formen complejos con los iones carboxilo contiguos en una cadena y concluyó que el calcio se une intermolecularmente con dos grupos carboxilos.³⁹

Este modelo concuerda con el “Egg- box” Model (modelo de caja de huevos) presentado por Grant en 1973 para dar una explicación de las propiedades gelificantes de los alginatos al reaccionar con sales cálcicas. En dicho modelo, cuando dos cadenas de los bloque G se alinean forman un sitio de coordinación, en cuya concavidad tiene el tamaño adecuado para acomodar al ión Ca^{+2} u otro metal divalente de similar tamaño. Además, dichas moléculas tienen en su estructura grupos carboxilos y átomos de oxígeno electronegativos, los cuales son ligandos favorables que permiten un alto grado de coordinación con los iones Ca^{+2} .

Dichas regiones son terminadas por secuencias del ácido polimanurónico dando como resultado diferentes cadenas interconectadas promoviendo la formación de un gel en las cadenas poliméricas.



Esquema 03: Proceso de formación del gel alginato de calcio.

Este gel de alginato de calcio es usado en la retención del ión del metal pesado Co^{+2} proveniente de aguas residuales, tal como se apreciará en el presente trabajo de investigación.

4.6 PROCESO DE BIOSORCIÓN

El descubrimiento y desarrollo de fenómenos de biosorción ha provisto la base para una nueva y amplia tecnología, la cual ha apuntado a la remoción de metales pesados de soluciones diluidas usando materiales biológicos.

Los procesos de biorremediación comprenden biosorción y bioacumulación. La biosorción es un proceso fisicoquímico que consiste en la adsorción de iones por diferentes biomاسas, vivas o muertas, como algas²⁷⁻³³, hongos⁶⁻⁸, bacterias¹⁹⁻²¹, residuos agrícolas^{10,11,26}, etc.

El mecanismo de adsorción se atribuye a que dentro de estas biomاسas existen proteínas, carbohidratos, grupos fenólicos que incluyen carboxilos, hidroxilos, sulfatos, fosfatos y grupos amino que pueden unirse al ión vía complejamiento, intercambio iónico, adsorción y/o precipitación inorgánica.

Estas biomاسas de origen biológico son utilizadas como bioadsorbentes de iones de metales pesados de efluentes industriales ya que superan enormemente a los métodos convencionales por su alta afinidad y capacidad de adsorción, bajo costo, abundancia y además, no generan problemas secundarios como los lodos.

4.7 MECANISMO DE ADSORCIÓN DE Co (II) POR EL ALGINATO

CALCIO

El conocimiento del mecanismo de adsorción es esencial para entender el proceso de biosorción, para optimizar su aplicación y para las consideraciones cuantitativas estequiométricas en los modelos matemáticos.

Como se ha mencionado, existen diferentes propuestas de mecanismos en el proceso de biosorción como:

- - Quimisorción por intercambio iónico, complejamiento.
- - Adsorción física y microprecipitación.
- - Reacciones de oxido-reducción.

Pero, desafortunadamente, la complejidad de estos mecanismos que actúan simultáneamente y en varios grados, dependiendo el bioadsorbente y el adsorbato, hace difícil obtener el mecanismo de biosorción, más aún cuando en un sitio activo participan diferentes tipos de enlace, por ejemplo, los grupos carboxilos del alginato, el catión se puede unir tanto por atracciones electrostáticas como por complejamiento.

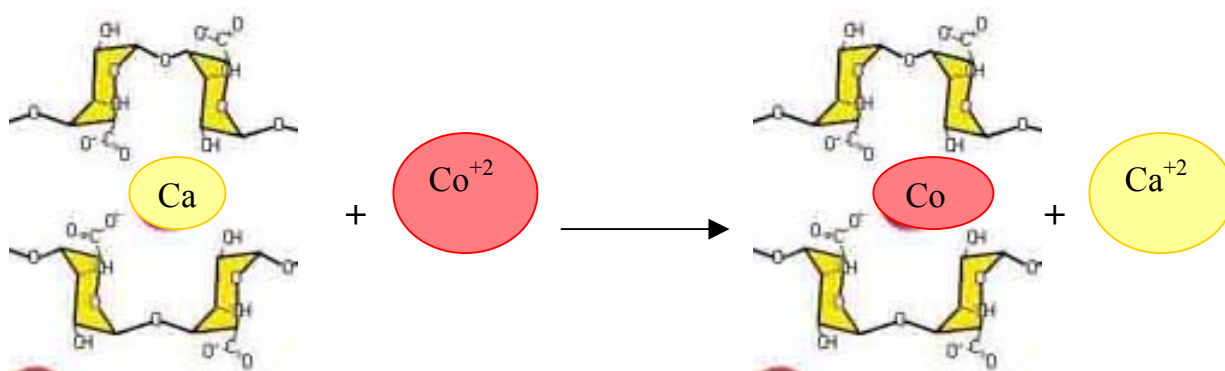
Estudios recientes con biomasa fungi y algas marinas han indicado que el mecanismo predominante es el intercambio iónico. Más aún, cuando estas biomasas ofrecen numerosos grupos moleculares como carboxilos, hidróxilos, sulfatos, fosfatos, aminas, los cuales se ubican en el sitio activo de intercambio.³⁹

Dichos estudios fueron confirmados por Kuyucak y Volesky quienes reportaron un aumento en el intercambio de iones (Ca^{+2} , K^{+1} , Mg^{+2} , Na^{+1}) por el alga *Ascophylum nodosum* cuando lo hicieron reaccionar con una solución de cobalto. Además, cuando realizaron un pre-tratamiento con CaCl_2 en HCl , observaron que la relación estequiométrica en el intercambio iónico del Ca^{+2} por el Co^{+2} era 2:3.²⁵

Sin embargo, Schiewer y Volesky, señalaron que la relación estequiométrica pudo alcanzar a uno si hubieran incluido a los protones en su balance de cargas. Entonces, concluyeron que el mecanismo predominante en el proceso de adsorción del ión cobalto por alginato de calcio es el intercambio iónico, tal como se muestra en la siguiente reacción:³



Para explicar este proceso de biosorción se ha propuesto el siguiente modelo:



El modelo se basa en dos pasos básicos: Inicialmente, un rápido mecanismo de migración del metal hacia la superficie del bioadsorbente y en la segunda etapa, más lenta, la migración del ión Co^{+2} hacia el sitio activo desplazando al ión Ca^{+2} .

4.8 MODELOS TEÓRICOS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES EN EL PROCESO DE BIOADSORCIÓN

La calidad del material biosorbente es juzgado de acuerdo a cuanto adsorbato puede atraer y retener en su interior. Por esta razón es necesario determinar q (cantidad del ión adsorbido por gramo de bioadsorbente).^{12,39}

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

Donde:

C_i = Concentración del ión antes del proceso de biosorción (mg/L).

C_f = Concentración del ión después del proceso de biosorción (mg/L).

V = Volumen tomado para realizar el proceso de biosorción (L).

m = Cantidad de masa del bioadsorbente (g).

MODELO DE LANGMUIR

Este modelo es ampliamente usado para describir el proceso de adsorción:^{6-13,16-17,19-21,24,26-28,30,32,38-39}

$$q = \frac{q_{\max} \times b \times C_f}{1 + b \times C_f}$$

Donde:

q_{\max} = es la máxima capacidad de biosorción correspondiente a un gramo de bioadsorbente bajo ciertas condiciones.

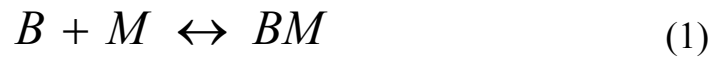
b = es un coeficiente relacionado con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

Para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos se utilizó la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max} \times b} + \frac{C_f}{q_{\max}}$$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

El modelo de Langmuir asume que todos los sitios del bioadsorbente son libres, listos para aceptar al adsorbato de la solución. Por tanto, la reacción de adsorción es la siguiente:



Donde, B representa los sitios libres de enlace, M denota al adsorbato en la solución y MB representa la adsorción de M unido con B.

La ecuación de la constante de equilibrio para el proceso de biosorción es la siguiente:

$$K = \frac{[BM]}{[B][M]} \quad (2)$$

Dicha constante de equilibrio representa la afinidad entre el adsorbato y los sitios libre de enlace.

La capacidad total B^T de enlace es:

$$[B^T] = [B] + [BM] \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3) se obtiene la siguiente ecuación:

$$[BM] = \frac{[B^T]K[M]}{1 + K[M]} \quad (4)$$

Donde $[BM]$ también representa la capacidad de adsorción (q), entonces:

$$q = \frac{[B^T]K[M]}{1 + K[M]} \quad (5)$$

La ecuación (5) es una de las formas convencionales de la ecuación de Langmuir. Donde K representa la afinidad entre el adsorbato M y el bioadsorbente B .

Otra forma de la ecuación de Langmuir puede derivarse de la ecuación (5) dividiendo dicha ecuación entre K , se obtiene:

$$q = \frac{[B^T] \times [M]}{\frac{1}{K} + [M]} \quad (6)$$

$$\text{Haciendo: } b = \frac{1}{K} \quad (7)$$

Reemplazando la ecuación (7) en la ecuación (6), se obtiene:

$$q = \frac{[B^T] \times [M]}{b + [M]} \quad (8)$$

La ecuación (8) es otra forma de la ecuación de Langmuir donde b es una constante.

Desde un punto de vista físico puede ilustrarse combinando la ecuación (2) con la ecuación (7), entonces obtenemos:

$$b = \frac{1}{K} = \frac{[B] \times [M]}{[BM]} \quad (9)$$

Como se puede observar, b representa el reverso de la afinidad.

ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Una importante característica de la curva de la isoterma de adsorción es su inclinación inicial. Una curva con una inclinación inicial indica que el adsorbente tiene la capacidad de adsorber iones a bajas concentraciones.^{2,4,16,39}

Esto significa que el adsorbente tiene una alta afinidad por las especies adsorbidas. Esta afinidad es mostrada por el coeficiente "b" en la ecuación de Langmuir. Mientras más bajo sea el valor de "b", más alta es la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

En conclusión, para determinar un buen bioadsorbente en general, primero es observando la capacidad máxima de biosorción (q_{\max}) y segundo, es la inclinación inicial en la curva de la isoterma de biosorción que es indicada por los bajos valores del parámetro "b" en la ecuación de Langmuir.

ECUACION DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich también describe adecuadamente el proceso de biosorción.^{2,6-12,17,21,27-28,30,32,39}

$$q = K C_f^{1/n}$$

Donde:

q = Cantidad del ión por gramo de bioadsorbente (mg/g)

C_f = Concentración del ión después del proceso de biosorción (mg/L).

K = Constante que depende la temperatura y de la naturaleza del bioadsorbente y el ión metálico.

n = Expresa la dependencia matemática de la cantidad de sustancia adsorbida con respecto a la concentración final.

Para el tratamiento de los datos experimentales se utiliza la forma lineal de la ecuación de Freundlich:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_f$$

5. PROCESAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó a través del análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados, el cual se basa en encontrar la mejor ecuación de una recta de un determinado número de datos correspondientes a un proceso.

Los principios del método de de mínimos cuadrados son:^{6,14}

- - El ajuste lineal más probable es aquella que la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores verdaderos y los estimados sea mínima.
- - La mejor recta es aquella que pasa por el baricentro o centro de gravedad de los datos.

De los principios se deduce que la ecuación de la recta es:

$$Y=mX+b,$$

Donde:

m: es la pendiente de la recta.

b: la intercepción de la recta con el eje vertical.

En el proceso de optimización por el método de los mínimos cuadrados determina que los valores m y b son calculados utilizando las siguientes fórmulas:

$$m = \frac{n \sum_i^n X_i Y_i - \left(\sum_i^n X_i \right) \left(\sum_i^n Y_i \right)}{n \sum_i^n X_i^2 - \left(\sum_i^n X_i \right)^2}$$

$$b = \frac{\left(\sum_i^n X_i^2 \right) \sum_i^n Y_i - \left(\sum_i^n X_i \right) \left(\sum_i^n X_i Y_i \right)}{n \sum_i^n X_i^2 - \left(\sum_i^n X_i \right)^2}$$

Donde: (X_i, Y_i) , $i = 1, 2, 3, \dots, n$ representan puntos experimentales.

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL: r

El coeficiente de correlación lineal o coeficiente de correlación de momento de producto de Pearson mide la fuerza de la relación lineal entre los valores "X" y "Y" apareados en una muestra.^{51,52}

Su valor se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

Donde:

(\bar{X}, \bar{Y}) : coordenadas del baricentro.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} ; \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}$$

n: número de datos.

El coeficiente de correlación lineal presenta las siguientes propiedades:^{51,52}

1. El valor de "r" está entre -1 y 1. Es decir:

$$-1 \leq r \leq 1$$

Si $r = 0$, no existe una correlación lineal significativa.

Si r es cercano a -1 o +1, existe una buena correlación lineal.

Si $r = 1$, existe una correlación lineal perfecta.

2. El valor de r no cambia así intercambiamos los valores de "X" e "Y".

3. El valor de r no cambia si todos los valores de cualquiera de las variables se convierten a una escala diferente.

COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN

Explica en términos de porcentaje (%) que tan bien están correlacionados linealmente los datos o que porcentaje de los datos se explican en la regresión lineal.⁶

$$R^2 = \frac{\left(\sum_i^n X_i Y_i \right)^2}{\left(\sum_i^n X_i^2 \right) \left(\sum_i^n Y_i^2 \right)}$$

$0 < R^2 < 0,6$ El modelo es pobre.

$0,6 < R^2 < 0,9$ El modelo es bueno.

$0,9 < R^2 \leq 1,0$ El modelo es muy bueno.

Los resultados fueron tratados con el programa estadístico Origin Pro 7.0 (Scientific graphing and analysis software), el tratamiento estadístico consistió en hallar la ecuación, sus coeficientes y errores, coeficiente de determinación y la desviación estándar de la regresión lineal, exponencial, logarítmica y polinomial de los datos obtenidos.

V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

5.1.1 REACTIVOS

Sales

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cristales): Grado Analítico: MALLINCKRODT

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Grado Analítico: MERK

Acidos

Ácido Clorhídrico 0,1 N

Bases

NaOH en lentejas: Grado Analítico: MALLINCKRODT

5.1.2 MATERIALES

- - Pipetas volumétricas de 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL.
- - Pipetas graduadas 1 mL, 5 mL y 10 mL.
- - Filas de 20 mL, 50 mL, 100 mL, 200 mL, 500 mL y 1000 mL.
- - Vasos de precipitado (Pirex) de 50 mL, 100 mL, 400 mL, 500 mL y 2000 mL.
- - Probetas graduadas de 10 mL, 50 mL y 100 mL.
- - Erlenmeyers de 100 mL.
- - Baguetas.
- - Lunas de reloj.

- - Embudos.
- - Papel de aluminio.

5.1.3 EQUIPOS

- - Agitador "Orbit Shaker"
Modelo N° 3521
Serie N° 0388-0082
240 V
Lab-line Instruments
0-4 X 100 rpm
- - Agitador Magnético
Tipo: M6.1 540 W
SN: 127750
0-16000 rpm
- - pH-meter
Modelo 211
Hanna Instruments
Electrodo mixto: vidrio -Ag/AgCl
- - Balanza Analítica 0,0001g
Serie N° 14214675
Modelo: Gr 200
H.W. Kassel S.A.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 GRADO DE HINCHAMIENTO

Con la finalidad de conocer la capacidad de absorción del solvente en función del pH del alga marina parda *Macrosystis pyrifera* se realizó el siguiente procedimiento:

- - A la biomasa *Macrosystis pyrifera* se lavó y secó al medio ambiente durante 48 h. Se trituro hasta alcanzar el tamaño de 180-250 μm .
- - Se tomó 0,3 g de biomasa triturada y se colocó en 10 tubos de ensayo, midiéndose la altura inicial. Luego, se agregó 10 mL de agua destilada ajustadas previamente a pH de 1,25, 2, 3, 4 , 5, 6, 7, 8, 9, 10 con soluciones de 0,01 N de NaOH y HCl.
- - Después de 24 horas se midió la altura final. Los datos experimentales se muestran en la figura N° 01.

5.2.1.1 Estudio de la cinética del grado de hinchamiento de la biomasa sin tratar *Macrosystis pyrifera*

Con la finalidad de conocer el tiempo óptimo en el grado de hinchamiento utilizando el alga marina parda *Macrosystis pyrifera* se realizó el siguiente procedimiento:

- - Se colocó 0,3 g de las algas *Macrosystis pyrifera* en un tubo de ensayo y se agregó 10 mL de agua destilada a pH=5 (pH óptimo).
- - Se midió su altura periódicamente. Los datos experimentales se muestran en la figura N° 02.

5.2.1.2 Estudio de la cinética del grado de hinchamiento de la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*

Con la finalidad de dar una mayor estabilidad al alga marina, se trató con una solución $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 0,2 M durante un tiempo de 24 h con agitación constante.

- - Una vez secada, se trituroó hasta alcanzar un tamaño de 180-250 μm . Se tomó 0,3 g de la biomasa triturada y se colocó en un tubo de ensayo, agregándose 10 mL de agua destilada previamente ajustada a pH=5.

- - Se midió su altura periódicamente. Los datos experimentales se muestran en la figura N° 03.

5.2.2 ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE Co (II) POR LA BIOMASA

PRE-TRATADA MACROSYSTIS PYRIFERA

5.2.2.1 Preparación de la biomasa

La preparación de la biomasa se realizó considerando la siguiente secuencia:

- - Al alga extraída se lavó con agua y se secó al medio ambiente, luego se trituró hasta alcanzar tres tamaños de partícula: menor 180, 180-250 y 250-500 μm .
- - La biomasa triturada se colocó en tres erlenmeyers y se agregó una solución 0,2 M de cloruro de calcio. Las mezclas obtenidas se agitaron en un agitador rotatorio a 110 rpm durante 24 horas.
- - Después se lavó varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloro y calcio. La biomasa tratada se filtró y se secó en

una estufa a 40 °C durante 10 horas.



Secado del alga marina *Macrosystis pyrifera*.

5.2.2.2 Efecto del pH en la biosorción de Co (II) por la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*

Con la finalidad de saber el pH óptimo en la biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* se realizó el siguiente procedimiento:

- - Se preparó una solución de Co (II) de 1000 ppm. A partir de dicha solución se prepararon seis soluciones de Co (II) de 250 ppm.
- - El pH de estas soluciones se ajustaron secuencialmente a 2, 3, 4, 5, 6 y 7. Se tomaron alícuotas de 100 mL y se colocaron secuencialmente en seis erlenmeyers, a los cuales se les agregó 0,2 g de biomasa pre-tratada, utilizando el tamaño de partícula de 180-250 μm .

- - Las mezclas obtenidas se colocaron en el agitador rotatorio durante 24 horas a 110 rpm. Finalizado el proceso de biosorción, se filtraron midiéndose el pH final de las soluciones.
- - Dichas muestras fueron analizadas en un equipo de espectrometría de Absorción atómica por flama en la USAQ (Unidad de Servicios y Análisis Químicos).

Los datos experimentales se muestran en la figura N° 04. En esta figura muestra el efecto del pH en función de la capacidad de biosorción de Co (II).

5.2.2.3 Biosorción de Co (II) en función de la concentración en el equilibrio

- - Se preparó una solución de Co (II) de 1000 ppm. A partir de dicha solución se prepararon 06 soluciones de 1 L de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 ppm.
- - El pH inicial de las soluciones se ajustó a 5, utilizando soluciones de 0,01 N de NaOH y HCl. Se tomó una alícuota de 100 mL de cada concentración y se colocó en 06 erlenmeyers.
- - Se agregó 0,2 g de biomasa pre-tratada utilizando tres tamaños de partículas: menor de 180, 180-250 y 250-500 μm .
- - Dichas soluciones se colocaron en el agitador rotatorio durante 24 horas a 110 rpm.

- - Finalizado el proceso de biosorción, se filtraron midiéndose el pH final de las soluciones.
- - Dichas muestras fueron analizadas en un equipo de espectrometría de Absorción atómica por flama en la USAQ (Unidad de Servicios y Análisis Químicos).

Los datos experimentales obtenidos se muestran en la figura N° 05. En esta figura se muestra la isoterma de biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* en función de la concentración en el equilibrio.

5.2.2.4 Estudio de la Cinética en el proceso de biosorción

Con la finalidad de conocer el tiempo óptimo en la biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* se realizó el siguiente procedimiento:

- - Se preparó un litro de solución de Co (II) de 50 ppm ajustando el pH a 5.
- - Se colocó en un agitador rotatorio a 110 rpm y se agregó 0,2 g de la biomasa pre- tratada utilizando el tamaño de partícula menor de 180 um con agitación constante.
- - Se tomó muestras de 10 mL de solución y se filtró cada cierto intervalo de tiempo para determinar la variación de la concentración de Co (II) a medida que transcurre el tiempo.

- - Dichas muestras fueron analizadas en un equipo de espectrometría de Absorción atómica por flama en la USAQ (Unidad de Servicios y Análisis Químicos).

Los datos experimentales obtenidos se muestran en la figura N° 08. En esta figura se muestra la cinética del proceso de biosorción de Co (II).

5.2.2.5 Cantidad de biomasa óptima en función de la capacidad de biosorción (q)

Con la finalidad de conocer la cantidad de alga óptima en la biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* se realizó el siguiente procedimiento:

- - Se preparó un litro de solución de Co (II) de 50 ppm, ajustando el pH a 5.
- - Se adicionó alícuotas de 100 mL de la solución en siete erlenmeyers, a los cuales se les agregó 0,1000 g, 0,1502 g, 0,2000 g, 0,2500 g, 0,3000 g, 0,3500 g y 0,4001 g de la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* a un tamaño de partícula menor de 180 μm y se los colocó en un agitador magnético a 110 rpm durante 90 minutos.

- - Finalizado el proceso de biosorción, las muestras se filtraron y se analizaron en un equipo de espectrometría de Absorción atómica por flama en la USAQ (Unidad de Servicios y Análisis Químicos).

Los datos experimentales obtenidos se muestran en la figura N° 09. En esta figura se muestra la cantidad de biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* en función de la capacidad de biosorción de Co (II).

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a los datos experimentales del efecto de pH en el grado de hinchamiento mostrados en la Figura N° 01, el pH óptimo es 5.

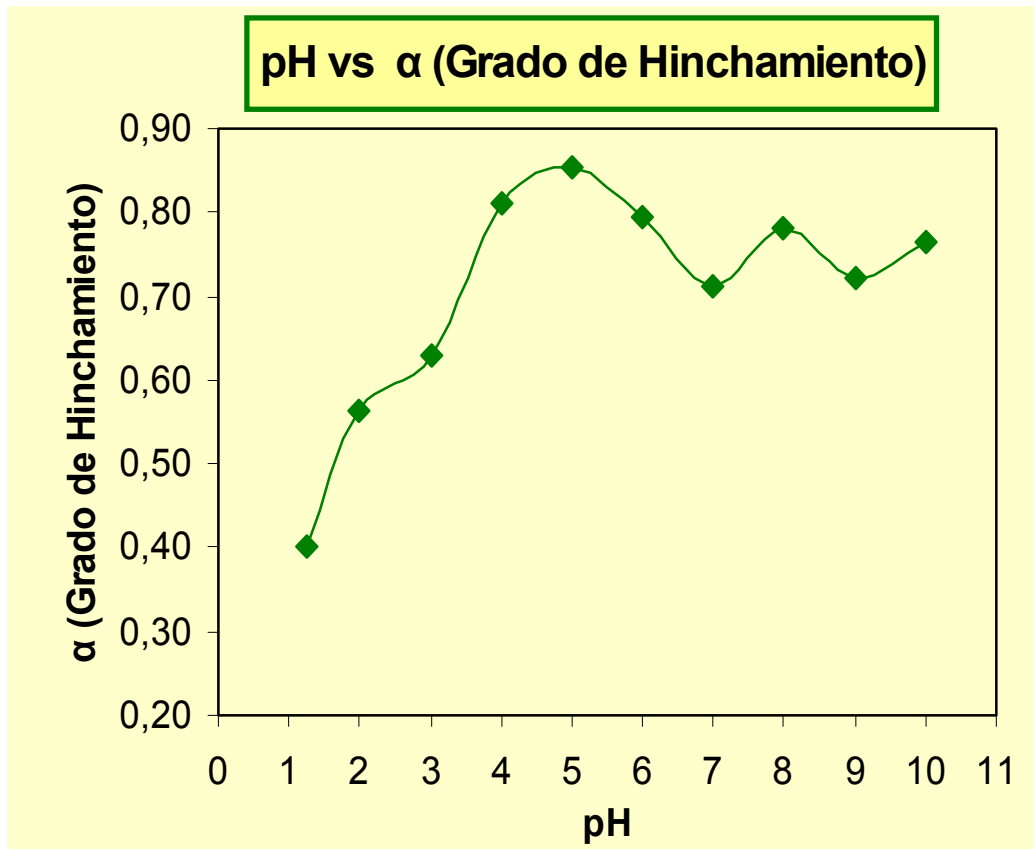


Figura N° 01: Efecto del pH en el grado de hinchamiento del alga marina parda *Macrocostis pyrifera*. Condiciones: Volumen inicial de agua 10 mL, masa del bioadsorbente 0,3 g.

De la figura N° 01, se observa que a medida que el pH incrementa, el grado de hinchamiento de las moléculas del polímero también incrementan, esto se explica ya que inicialmente las moléculas del polímero se encuentran enrolladas y conforme aumenta el pH las moléculas del agua migran hacia el interior de éstas separándolas.

Por ejemplo, a un pH=1,25, se ha obtenido una $\alpha = 0,4$, pH=3, $\alpha = 0,63$ y pH=5, $\alpha=0,85$. A un pH>5, alcanzando esta última el máximo grado de hinchamiento de las moléculas del polímero.

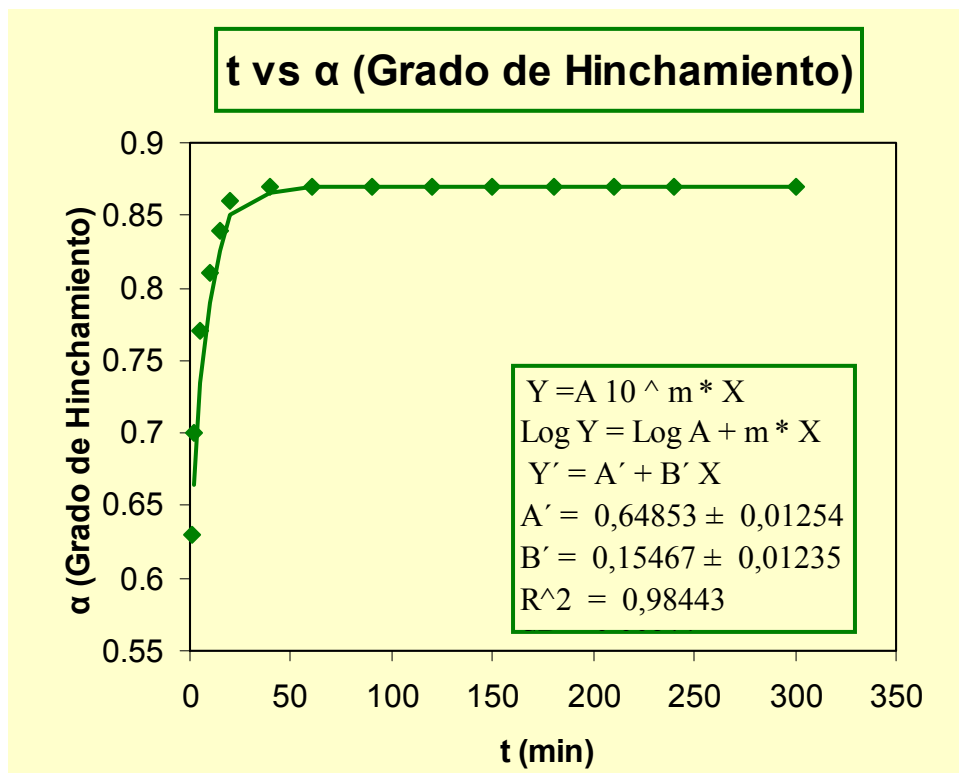


Figura N° 02: Cinética del grado de hinchamiento de la biomasa sin tratar *Macrosystis pyrifera*. Condiciones: pH=5, volumen inicial de agua 10 mL, masa del bioadsorbente 0,3 g.

De los datos cinéticos para el grado de hinchamiento mostrados en la Figura N° 02, muestra que el grado de hinchamiento incrementa los primeros 60 minutos, esto quiere decir que las moléculas del disolvente ingresan a la parte interna y separan las moléculas del polímero. Por ejemplo, a un t=05 min, el grado de hinchamiento (α) es α =0,77, t=15 min, α =0,84 y t=60 min, α=0,87.

A un tiempo mayor de 60 min, el grado de hinchamiento no incrementa, denominándose a este, el tiempo óptimo.

La Figura N° 03, muestra la cinética para el grado de hinchamiento del alga marina parda *Macrosystis pyrifera* pre-tratada con una solución de 0,2 M de cloruro de calcio.

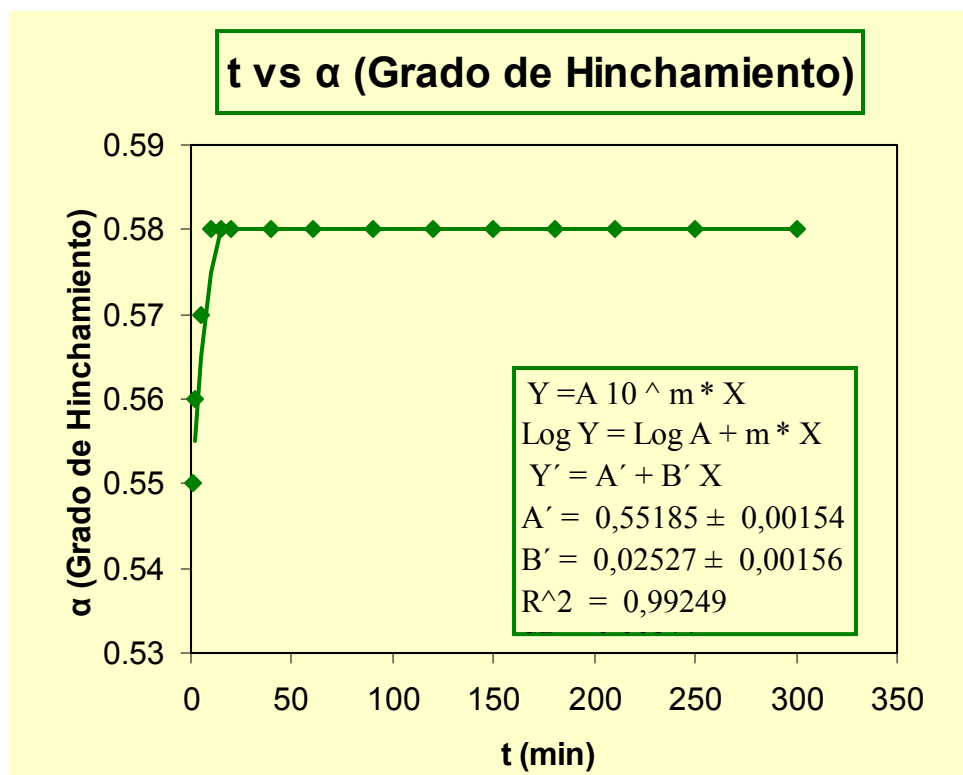


Figura N° 03: Cinética del grado de hinchamiento de la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*. Condiciones: pH=5, volumen inicial 10 mL, masa del bioadsorbente 0,3 g.

De la Figura N° 03, se observa que las moléculas del agua migran hacia el interior del alginato de calcio en un tiempo óptimo de 15 minutos, obteniéndose un grado de hinchamiento (α) de $\alpha = 0,58$.

Como se puede apreciar, el grado de hinchamiento es menor que el de la biomasa sin tratar, dicho fenómeno se explica ya que las moléculas del alginato de calcio son insolubles en agua, lo cual impide que las moléculas del agua migren más hacia el interior del alginato de calcio.

La Figura N° 04, muestra el efecto de pH en el proceso de biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*. Se observa que el proceso de biosorción depende fuertemente del pH, afectando no sólo a la estructura del centro activo sino también a los complejos que forman el ión con el disolvente.^{8,11-12,20,27-28,39}

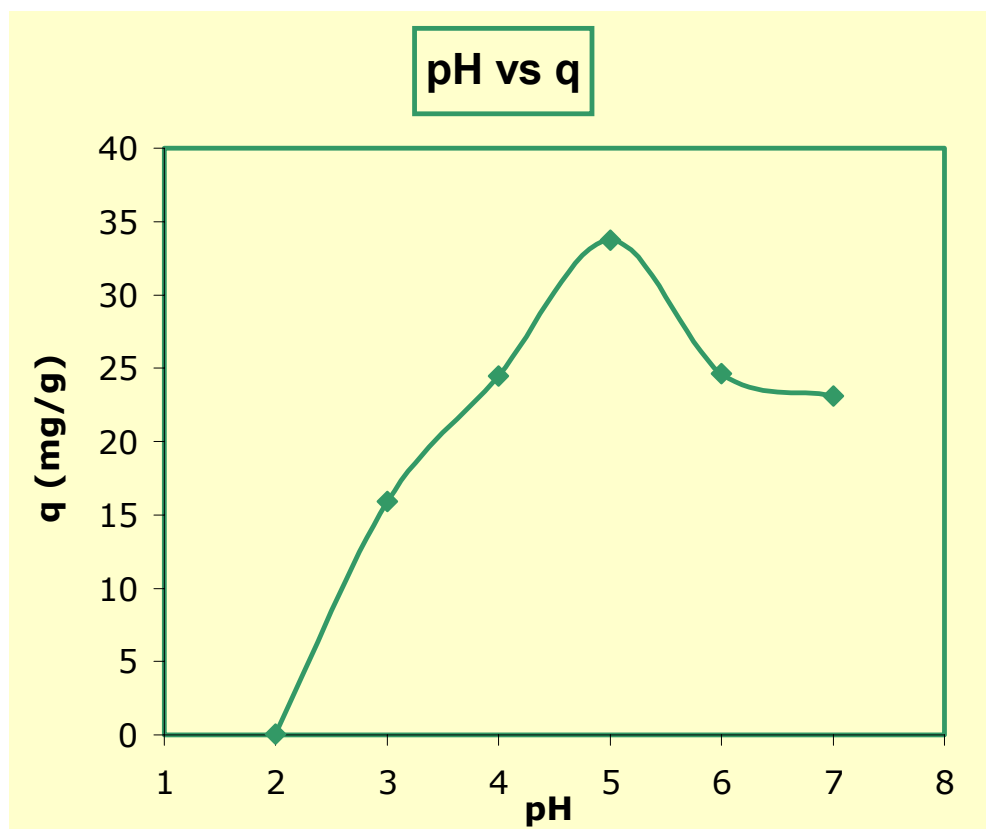


Fig. N° 04: Efecto del pH en el proceso de biosorción utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*, tamaño de partícula 180-250 μm , tiempo de agitación de 24 h a 110 rpm, volumen de solución 100 mL, conc. 250 ppm Co (II) y masa del bioadsorbente 0,2 g.

Se sabe que el pKa del alginato es de $\text{pK} = 3,5 - 5,0$, lo cual nos indica que a $\text{pH} < 3,5$, el alginato se encuentra fuertemente protonado y por tanto la biosorción es baja debido a que los iones metálicos tienen que

competir que los iones hidronio H^+ por ocupar el centro activo, tal como se observa en la Figura N° 04, donde a un $pH=2$, se obtuvo una capacidad de biosorción (q) de 0,065 mg/g y a un $pH=3$, $q=15,94$ mg/g.

Por otro lado, entre $pH = 4-6$, rango óptimo en el proceso de biosorción, los iones COO^- del alginato se encuentran desprotonados y la capacidad de biosorción aumenta, a un $pH=4$, $q=24,45$ mg/g y $pH=5$, $q=33,75$ mg/g, alcanzando esta última la más alta capacidad de biosorción de Co^{+2} por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera*.

Y a un $pH>6$, la capacidad de biosorción disminuye, ya que el Co^{+2} forma diferentes formas iónicas de carga negativa o positiva.

La Figura N° 05, muestra la isoterma de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera* en función de la concentración final q (mg/g) = f (C_f (mg/L)).

Las isotermas de biosorción de Co (II) muestran una inclinación inicial, esto demuestra la alta afinidad del biosorbente por las especies adsorbidas. Esta afinidad es mostrada por el coeficiente "b" en la Ecuación de Langmuir.

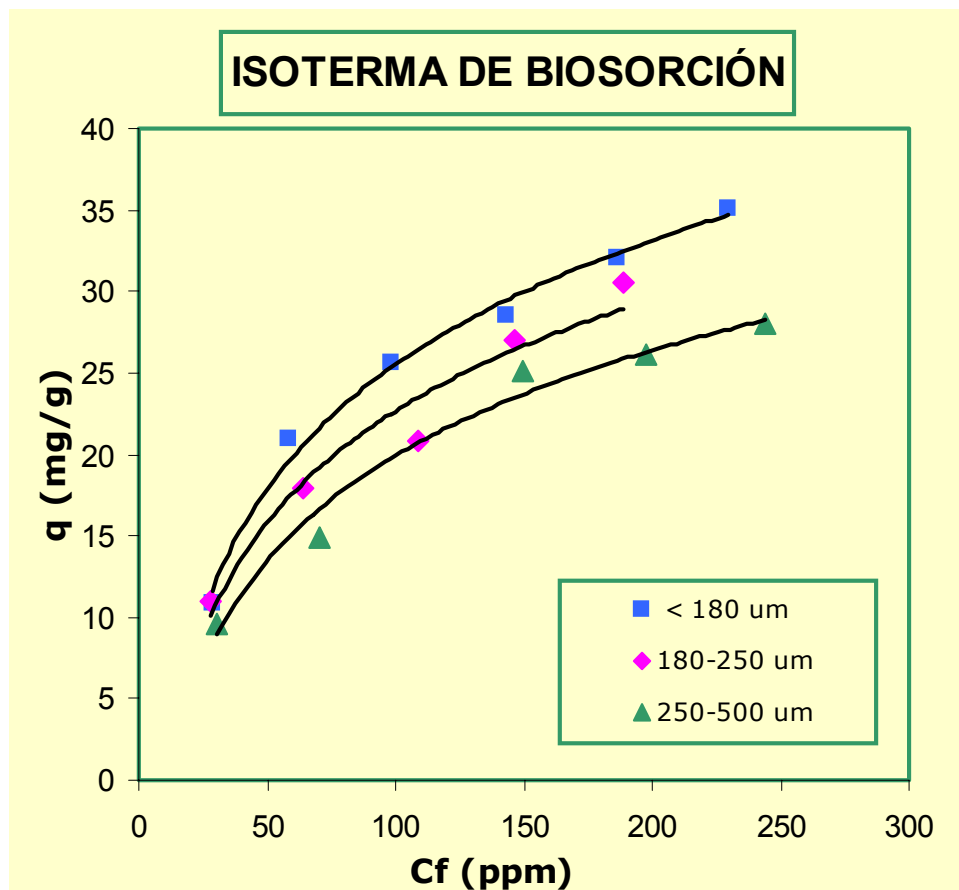


Fig. N° 05: Isoterma de biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrospytis pyrifera*, para los tamaños de partícula $< 180 \text{ } \mu\text{m}$, $180\text{-}250 \text{ } \mu\text{m}$ y $250\text{-}500 \text{ } \mu\text{m}$, tiempo de agitación 24 h a 110 rpm, vol. de solución 100 mL, pH =5, masa del adsorbente, 0,2 g.

La Figura N° 06, muestra la Linearización de la ecuación de Langmuir correspondiente a la isoterma de la figura N° 05. Como se observa en la figura N° 06, para el tamaño de partícula menor de $180 \text{ } \mu\text{m}$, el coeficiente de regresión lineal es de $r= 0,99316$, para $180\text{-}250 \text{ } \mu\text{m}$, $r=0,97211$ y $250\text{-}500 \text{ } \mu\text{m}$, $r=0,99235$, dichos valores altos del coeficiente de regresión lineal demuestran que el modelo de Langmuir describe adecuadamente el proceso de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrospytis pyrifera*. A partir de dicha ecuación también se obtienen las siguientes capacidades máximas de biosorción (q_{max}) y

la constante b son: para el tamaño de partícula **menor de 180 μm** , $q_{\text{max}}=47,80 \text{ mg/g}$ y $b=0,0114$, **para 180-250 μm** , $q_{\text{max}}=44,25 \text{ mg/g}$ y $b=0,0104$, **para 250-500 μm** , $q_{\text{max}}=40,21 \text{ mg/g}$ y $b=0,0096$, observándose que a un menor tamaño de partícula hay una mayor adsorción y los valores bajos de la constante " b ", muestran una alta afinidad entre el ión Co^{+2} y el bioadsorbente.

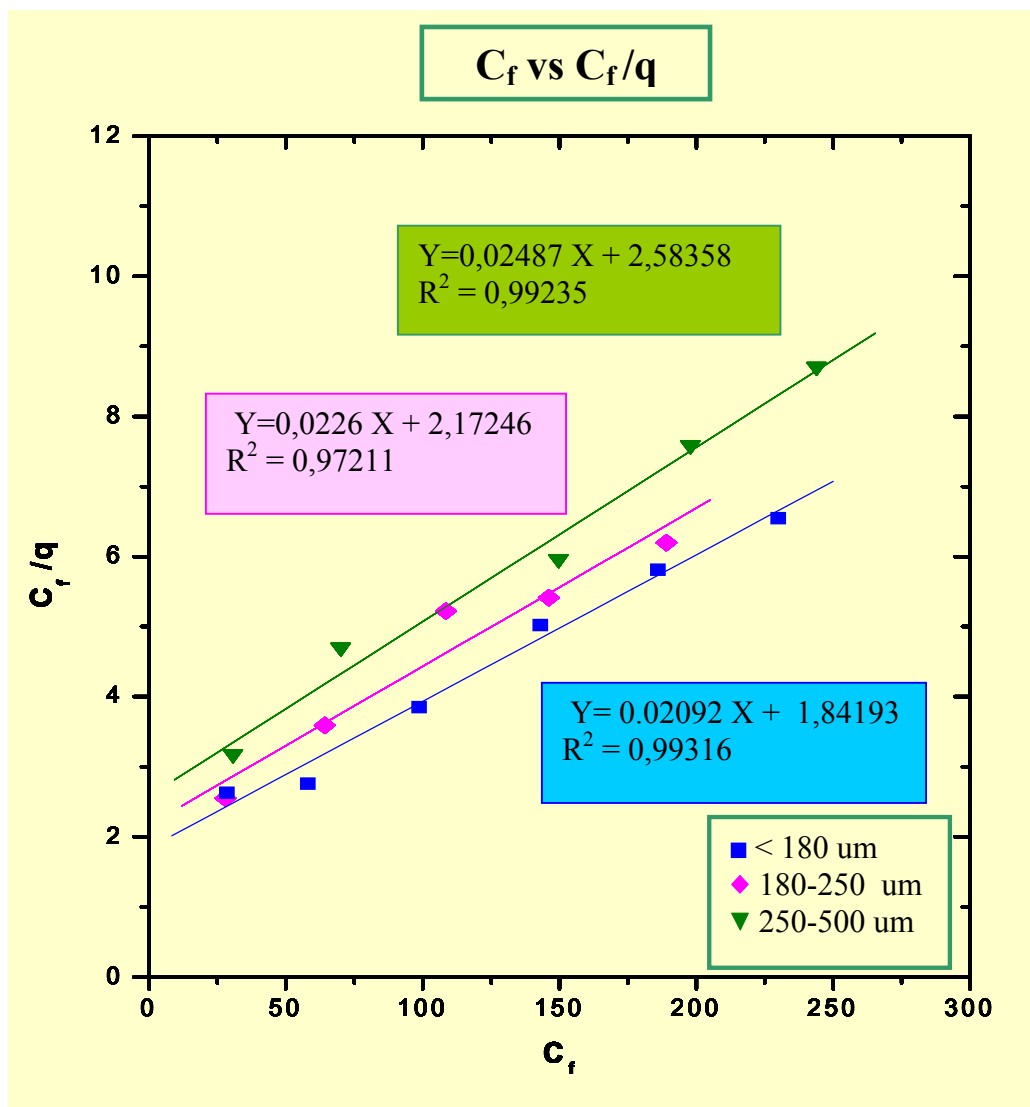


Fig. N° 06: Linearización de la ecuación de Langmuir. Condiciones: tamaños de partículas de la biomasa pre-tratada *Macrotytis pyrifera* < 180 μm , 180-250 μm y 250-500 μm , tiempo de agitación de 24 h a 110 rpm, vol. de solución 0,1 L, masa del bioadsorbente 0,2 g.

La Figura N° 07 muestra la Linearización de la ecuación de Freundlich correspondiente a la isoterma de la figura N° 05, la cual también describe adecuadamente el proceso de biosorción. Los valores de las constantes k y n para el tamaño de partícula **menor de 180 μm** , $k=2,28$ y $n=1,88$, **para 180-250 μm** , $k=1,93$ y $n=1,91$ y **para 250-500 μm** , $k=1,59$ y $n=1,88$. Los valores de las constantes de k nos indican que hay una fuerte interacción de los iones Co (II) con los centros activos del biosorbente.

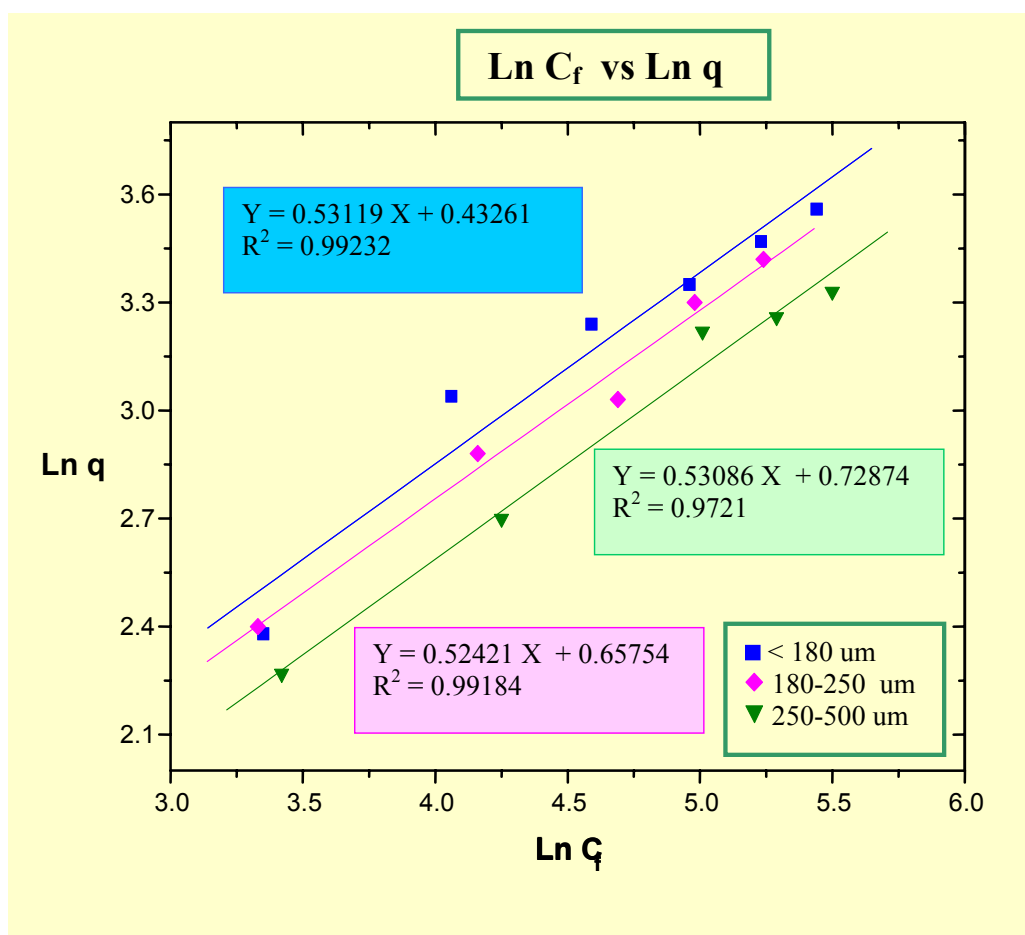


Fig. N° 07: Linearización de la ecuación de Freundlich. Condiciones: tamaños de partículas de la biomasa pre-tratada *Macrocytis pyrifera* < 180 μm , 180-250 μm y 250-500 μm , tiempo de agitación de 24 h a 110 rpm, vol. de solución 0,1 L, masa del bioadsorbente 0,2 g.

Los resultados de la cinética de biosorción de Co^{+2} por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera* (Fig. N° 08) muestran que la capacidad máxima de biosorción incrementa rápidamente los primeros 90 minutos, por ejemplo, a un $t=06$ min, $q_{\text{max}}=13,10$ mg/g, $t=20$ min, $q_{\text{max}}=24,33$ mg/g y a un $t=90$ min, $q_{\text{max}}= 29,18$ mg/g.

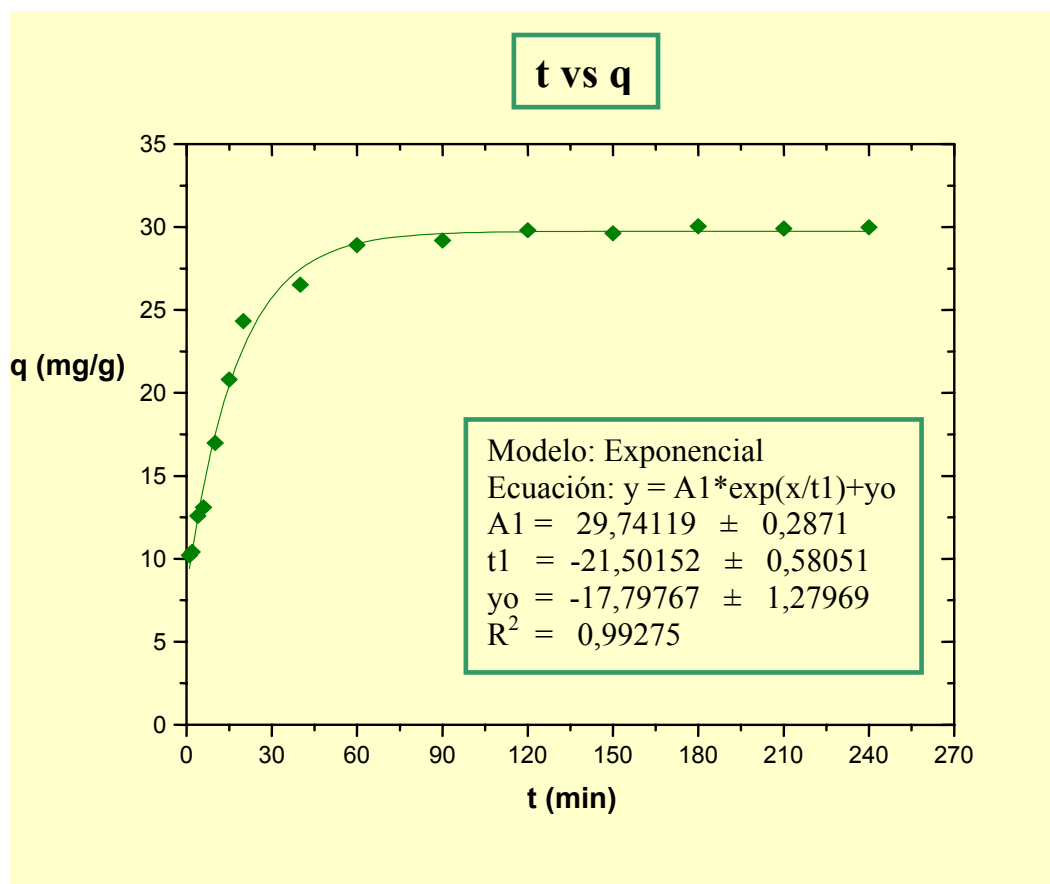


Figura N° 08: Cinética del proceso de biosorción. Condiciones: pH=5, volumen inicial de solución 0,1 L, velocidad de agitación 110 rpm, concentración 50 ppm, masa del bioadsorbente 0,2 g.

A partir de los 90 minutos dicha capacidad máxima de biosorción no varía sustancialmente, denominándose a este el tiempo óptimo para el proceso de biosorción.

Este comportamiento cinético de 02 fases, se atribuye a que en la primera etapa prevalece un mecanismo de difusión externa donde el ión del aquocomplejo migra hasta la superficie del bioadsorbente y en la segunda etapa, más lenta, el ión Co^{+2} migra desde la superficie del biosorbente hasta el centro activo.

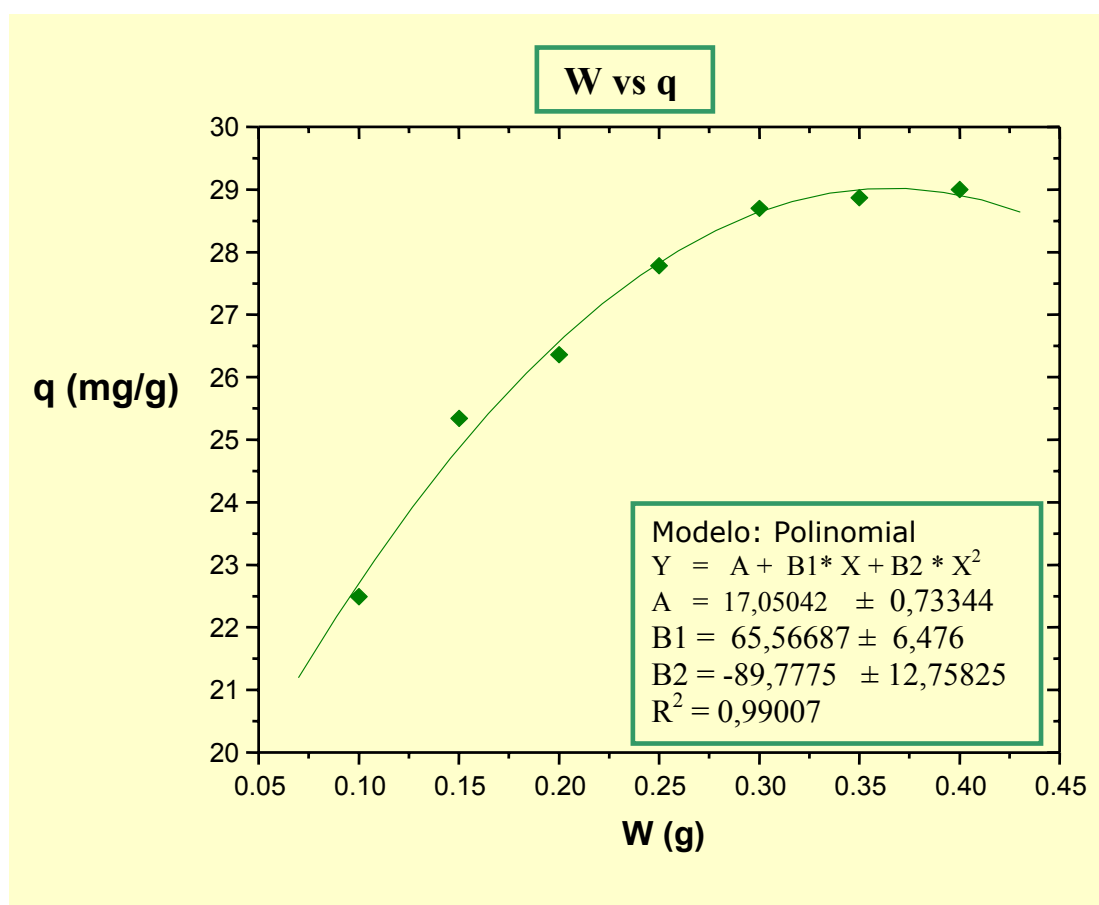


Fig. N° 09: Cantidad de biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* en función de la capacidad de biosorción de Co (II). Condiciones: pH=5, tiempo de agitación 90 minutos a 110 rpm, volumen de la solución 100 mL, concentración 50 ppm.

En la Figura N° 09, muestra la isoterma de adsorción de Co^{+2} en función de la cantidad de biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera*, observándose que conforme aumenta la cantidad de alga, la capacidad máxima de adsorción también incrementa. Por ejemplo, $W=0,1502$ g, $q_{\text{max}}= 25,34$ mg/g y $W= 0,20$ g, $q_{\text{max}}=26,36$ mg/g.

A partir de $W=30$ g, no se observa aumento significativo ya que la existencia de más sitios activos no afecta el equilibrio y por tanto no mejoraría el proceso, denominándose a este último la masa óptima para el proceso de biosorción.

VII. CONCLUSIONES

- - El pH óptimo en el grado de hinchamiento y proceso de biosorción de Co (II) por el alga marina parda *Macrosystis pyrifera* es 5.
- - De los datos experimentales utilizando el modelo de Langmuir se determinó las capacidades máximas de biosorción (q_{\max}), para el tamaño de partícula menor de 180 μm , $q_{\max}=47,80 \text{ mg/g}$, para 180-250 μm , $q_{\max}=44,25 \text{ mg/g}$ y para 250-500 μm , $q_{\max}=40,21 \text{ mg/g}$, observándose que a un menor tamaño de partícula hay una mayor adsorción.
- - Del modelo de Langmuir y Freundlich, se han obtenido las constantes b y k respectivamente; para el tamaño de partícula menor de 180 μm : $b = 0,0114$ y $k=2,28$, los cuales muestran una alta afinidad entre el Co (II) y el bioadsorbente.
- - El tiempo óptimo que el sistema alcanza el equilibrio de acuerdo a la curva cinética obtenida es 90 minutos.
- - El grado de hinchamiento de la biomasa pre-tratada es menor que el de la biomasa sin tratar, ya que al reticularla con calcio forma un gel de alginato de calcio, el cuál es insoluble en agua.

VIII. RECOMENDACIONES

- - Realizar un estudio comparativo del proceso de adsorción de Co (II) por el alginato extraído de las algas.
- - Utilizar procedimientos fisicoquímicos con la finalidad de modificar la estructura del alginato y así aumentar la capacidad de adsorción.
- - Realizar un estudio de la selectividad de Co (II) en una mezcla de iones utilizando como bioadsorbente al alga marina parda *Macrosystis pyrifera*.
- - Realizar un estudio fisicoquímico de la cantidad y concentración óptima de cloruro de calcio que se debe de agregar al alga *Macrosystis pyrifera* para formar el gel de alginato de calcio.

IX. BIBLIOGRAFÍA

1. Scheneider I., Rubio J., Aliaga W., "New Processes for heavy metals separation from waste streams in the mining industry", University of Concepción. Ed. Clean Technology for the Mining Industry Santiago de Chile, Sánchez M. A., 85-97 (1996).
2. Merrifield J., Davids W., MacRae J., Amirbahman A., "Uptake of mercury by thiol-grafted chitosan gel beads", Water Research, 38, 3132-3138 (2004).
3. Schiewer S., Volesky B., "Biosorption by marine algae", Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 69-139 (2000).
4. Lázaro N., López A., Morales S., Marqués A., "Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads", Water Research, 37, 2118-2126 (2003).
5. Davidson R., "Handbook of water-soluble gums and resins", 2, 2-43 (1980).
6. Campos K., "Selección del mejor biosorbente para la biosorción del ión Zinc (II): Modelamiento y cinética", tesis par optar el Título de Licenciado en Química, UPCH (2004).
7. McKay G., Ho Y. S., Ng J. C. Y., "Biosorption of copper from waste waters: a review", The Hong Kong University of Science and Technology, China, 87-125 (1999).

8. Ramos K., Navarro A., Chang L., Maldonado H., "Evaluación de nuevos biosorbentes para la remoción de cadmio (II): Estructura vs capacidad de adsorción", Rev. Soc. Quím. Perú, 70, 3, 136-146 (2004).
9. Zhou D., Zhang L., Zhou J., Guo S., "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution", Water Research, 38, 2643-2650 (2004).
10. Ho Y., "Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern", Water Research, 37, 2323-2330 (2003).
11. Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., "Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes", Water Research, 38, 992-1002 (2004).
12. Peirano F., Flores J., Rodriguez A., Ale N., Ly M., Maldonado H., "Adsorption of gold (III) ions by chitosan biopolymer", Rev. Soc. Quím. Perú, 69, 4, 211-221 (2003).
13. Veglio F., Esposito A., Reverberi A. P., "Copper adsorption on calcium alginates beads: equilibrium pH-related models", Hydrometallurgy, 65, 43-57 (2002).
14. Miller I., Freund J., Jonson R., "Probabilidad y estadística para ingenieros", Arizona State University, México, 326-338 (1992).

15. Guibal E., Offenberg N., Zikan M. C., Vincent T., Tobin J. M., "Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives", *International Journal of Biological Macromolecules*, 28, 401-408 (2001).
16. Martins R., Pardo R., Boaventura R., "Cadmium (II) and zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness", *Water Research*, 38, 693-699 (2004).
17. Oliveira J., "Estudio de la biosorción de cobre (II) por perlas de alginato de calcio", tesis para optar el Título profesional de Químico, UNMSM (2003).
18. Acleto C., "Algas marinas del Perú de importancia económica", Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Museo de Historia Natural, Departamento de Botánica, 88-107 (1986).
19. Esposito A., Pagnanelli F., Veglio F., "pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems", *Chemical Engineering Science*, 57, 307-313 (2002).
20. Deng X., Li Q. B., Lu Y. H., Sun D. H., Huang Y. L., Chen X. R., "Bioaccumulation of nickel from aqueous solutions by genetically engineered *Escherichia coli*", *Water Research*, 37, 2505-2511 (2003).

21. Esposito A., Pagnanelli F., Lodi A., Solisio C., Veglio F., "Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations", Hydrometallurgy, 60, 129-141 (2001).
22. Volesky B., "Biosorption for the next century", International Biohydrometallurgy Symposium, Spain, 20-23 (1999).
23. Lee S., Davis A., "Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge", Water Research, 35, 2, 534-540 (2001).
24. Yavuz O., Altunkaynak Y., Guzel F., "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite", Water Research, 37, 948-952 (2003).
25. Kuyucak N., Volesky B., "Accumulation of cobalt by marine alga" Biotechnol. Bioeng., 33, 7, 14-809 (1989).
26. Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro L., "Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling", Chemical Engineering Science, 58, 4709-4717 (2003).
27. Navarro A., Blanco D., Llanos B., Flores J., Maldonado H., "Bioremovición de cadmio (II) por desechos de algas marinas: optimización del equilibrio y propuesta de mecanismo", Rev. Soc. Quím. Perú, 70, 3, 147-157 (2004).

28. Cetinkaya G., Aksu Z., Ozturk A., Kutsal T., "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae", *Process Biochemistry*, 34, 885-892 (1999).
29. Villares R., Puente X., Carballeira A., "Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds", *Environmental Pollution*, 119, 79-90 (2002).
30. Davis T., Volesky B., Mucci A., "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", *Water Research*, 37, 4311-4330 (2003).
31. Kratochvil D., Volesky B., "Multicomponent biosorption in fixed beds", *Water Research*, 34, 12, 3186-3196 (2000).
32. Vijayaraghavan K., Raj J., Palanivelu K., Velan M., "Copper removal from aqueous solution by marine green alga *ulva reticulata*", *Electronic Journal of Biotechnology*, 7, 1, 61-71 (2004).
33. Mucci A., Davis T., Volesky B., Llanes F., "Metal selectivity of *Sargassum spp.* and their alginates in relation to their α -L-gulurónico acid content and conformation", *Environmental Science & Technology*, 37, 261-267 (2003).
34. Davis T., Llanes F., Volesky B., Diaz-Pulido G., Mucci A., "H-NMR study of Na alginates extracted from *sargassum spp.* in relation to metal biosorption", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 110, 75-90 (2003).

35. Bazán D., "Algas pardas de valor comercial, estudio de sus componente inorgánicos y contenido del ácido algínico", tesis para optar el Título de Químico, UNMSM (1972).
36. Rathna G., Damodaran S., "Swelling behavior of protein-based superabsorbent hydrogels treated with ethanol", Journal of applied polymers science, 81, 2190-2196 (2001).
37. Reillo A., Navarro F., Bustamante P., "Estudio del hinchamiento de la hidroxipropilmetilcelulosa en función de la polaridad del disolvente", VI Congreso SEFIG y 3ra Jornada de Tecnología Farmacéutica, España, 169-171 (2001).
38. Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., "Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites", 51, 5, 475-480 (2003).
39. Volesky B., "Sorption and Biosorption", Book, McGill University, Montreal, Canada, 1-120 (2003).
40. Onsoyen E., "Handbook of dietary fiber", New York, EEUU, 33, 659-674 (2001).
41. Ingar K., Smidsrod O., Skjak-Braek G., "Alginates from algae", University of Science and Technology. Polysacharides and Polyamides in the food Industry, Properties, Production and Patents, Norwegian, 1, 1-27 (2005).
42. McHugh D., "Production, Properties and Uses of Alginates", University of New South Wales, Australia, 2, 47-93 (1987).

43. <http://www.epa.gov/>
44. <http://www.who.int/es/>
45. Young R., "Cobalt, its chemistry, Metallurgy and uses", American Chemical Society, Monograph Series, Reinhold publishing Corporation, United State of America, 184-336 (1960).
46. Agency for Toxic Substances & Disease Registry (*ATSDR*) of Department of Health and Human Services of the New United State of America.
http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts33.html
47. <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>
48. Environmental bureau of investigation (EBI)
<http://www.e-b-i.net/ebi/contaminants/cobalt.html>
49. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Co.htm>
50. Enciclopedia "Wikipedia"
<http://es.wikipedia.org/wiki/Cobalto>
51. Devore J., "Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias", California Polytechnic State University, México, 522-530 (2001).
52. Triola M., "Estadística Elemental", Dutchess Community College, México, 476-523 (2000).

X. TABLAS

TABLA N° 1
DATOS DE pH, α (GRADO DE HINCHAMIENTO)

PH	α (Grado de Hinchamiento)
1,25	0,4
2	0,56
3	0,63
4	0,81
5	0,85
6	0,79
7	0,71
8	0,78
9	0,72
10	0,77

TABLA N° 2
DATOS DEL TIEMPO Y α (GRADO DE HINCHAMIENTO)
EN LA CINÉTICA DEL GRADO DE HINCHAMIENTO DE LA
BIOMASA SIN TRATAR

Tiempo (min)	α (Grado de Hinchamiento)
X	Y
1	0,63
2	0,70
5	0,77
10	0,81
15	0,84
20	0,86
40	0,87
60	0,87
90	0,87
120	0,87
150	0,87
180	0,87
210	0,87
240	0,87
300	0,87

TABLA N° 3
DATOS DEL MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A, B,
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN EN
EL GRADO DE HINCHAMIENTO DE LA BIOMASA SIN TRATAR

Modelo:	Logarítmica
Ecuación:	$Y = 10^{mx}$
Linearización de la ecuación:	$\log y = \log A + B X \quad (Y=A' + B'X)$
A'	0,64853 \pm 0,01254
B'	0,15467 \pm 0,01235
R²	0,98443
SD	0,01721

TABLA N° 4
DATOS DEL TIEMPO Y α (GRADO DE HINCHAMIENTO)
EN LA CINÉTICA DEL GRADO DE HINCHAMIENTO DE LA BIOMASA
PRE-TRATADA

Tiempo (min)	α (Grado de Hinchamiento)
X	Y
1	0,55
2	0,56
5	0,57
10	0,58
15	0,58
20	0,58
40	0,58
60	0,58
90	0,58
120	0,58
150	0,58
180	0,58
210	0,58
250	0,58
300	0,58

TABLA N° 5

DATOS DEL, MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A, B,
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN EN
EL GRADO DE HINCHAMIENTO DE LA BIOMASA PRE-TRATADA

Modelo:	Logarítmica
Ecuación:	$Y = 10^{mx}$
	$\text{Log } y = \text{Log } A + B X$
Ecuación linearizada:	$(Y=A' + B' X)$
A'	$0,55185 \pm 0,00154$
B'	$0,02527 \pm 0,00156$
R²	0,99249
SD	0,00211

TABLA N° 06
DATOS DE pH, CONCENTRACIÓN FINAL Y CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN

pH	C_f (ppm)	q (mg/g)
2	249,87	0,065
3	218,12	15,94
4	201,1	24,45
5	182,5	33,75
6	200,7	24,65
7	203,75	23,125

TABLA N° 07
DATOS DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL Y FINAL DE LOS TRES
TAMAÑOS DE PARTICULAS: MENOR 180 , 180-250 , 250-500 um.

Tamaños de partículas:	< 180 um	180-250 um	250-500 um
C_i (ppm)	C_f (ppm)	C_f (ppm)	C_f (ppm)
50	28,42	28	30,71
100	58	64,21	70,17
150	98,75	108,46	122,55
200	143	146,04	149,75
250	186	189	197,88
300	229,85	209,61	243,98

TABLA N° 08
DATOS DE C_f/q Y C_f DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE
LANGMUIR PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR DE
180 μm

C_f (ppm)	C_f/q
X	Y
28,42	2,63
58	2,76
98,75	3,85
143	5,02
186	5,81
229,85	6,55

TABLA N° 09
DATOS DE C_f/q Y C_f DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE
LANGMUIR PARA LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS:
180-250 y 250-500 μm

C_f (ppm) (180-250 μm)	C_f/q (180-250 μm)	C_f (ppm) (250-500 μm)	C_f/q (250-500 μm)
X	Y	X	Y
28	2,55	30,71	3,18
64,21	3,59	70,17	4,70
108,46	5,22	122,55	8,93
146,04	5,41	149,75	5,96
189	6,20	197,88	7,59
209,61	4,64	243,98	8,71

TABLA N° 10
DATOS DEL MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A Y B,
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN,
CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN Y CONSTANTE b EN LA
LINEARIZACIÓN DE LA ECUACIÓN DE LANGMUIR.

Tamaños de partículas:	< 180 um	180-250 um	250-500 um
Modelo:	Lineal	Lineal	Lineal
Ecuación:	$Y = A + B * X$	$Y = A + B * X$	$Y = A + B * X$
A	1,84193	2,17246	2,58358
Error A	0,17525	0,38228	0,28474
B	0,02092	0,0226	0,02487
Error B	0,00123	0,00315	0,00179
R²	0,99316	0,97211	0,99235
SD	0,21141	0,40222	0,31494
q max (mg/g)	47,8	44,25	40,21
b	0,0114	0,0104	0,0096

TABLA N° 11
DATOS DE $\ln q$ y $\ln C_f$ DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE FREUNDLICH PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR DE 180 μm

$\ln C_f$	$\ln q$
X	Y
3,35	2,38
4,06	3,04
4,59	3,24
4,96	3,35
5,23	3,47
5,44	3,56

TABLA N° 12
DATOS DE $\ln q$ y $\ln C_f$ DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE FREUNDLICH PARA LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS: 180-250 μm y 250-500 μm

$\ln C_f$ (180-250μm)	$\ln q$ (180-250 μm)	$\ln C_f$ (250-500 μm)	$\ln q$ (250-500 μm)
X	Y	X	Y
3,33	2,40	3,42	2,27
4,16	2,88	4,25	2,70
4,69	3,03	4,81	2,62
4,98	3,30	5,01	3,22
5,24	3,42	5,29	3,26
5,35	3,81	5,50	3,33

TABLA N° 13

DATOS DEL MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A Y B,
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN Y
CONSTANTES K Y n EN LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE
FREUNDLICH

Tamaños de partículas:	< 180 um	180-250 um	250-500 um
Modelo:	Lineal	Lineal	Lineal
Ecuación:	$Y = A + B * X$	$Y = A + B * X$	$Y = A + B * X$
A	0,72874	0,65754	0,46261
Error A	0,29848	0,17624	0,18182
B	0,53086	0,52421	0,53119
Error B	0,06404	0,0389	0,03823
R²	0,9721	0,99184	0,99232
SD	0,11251	0,05895	0,06538
K	2,07	1,93	1,59
n	1,88	1,91	1,88

TABLA N° 14

**DATOS DEL TIEMPO Y DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN
UTILIZANDO EL TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR DE 180 μ m Y
0,2 g DE BIOMASA.**

t (min)	q (mg/g)
X	Y
1	10,21
2	10,42
4	12,58
6	13,10
10	16,98
15	20,80
20	24,33
40	26,51
60	28,90
90	29,18
120	29,80
150	29,63
180	30,05
210	29,90
240	29,98

TABLA N° 15
DATOS DEL MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A, t, Y₀
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN
PARA LA CINETICA EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Modelo:	Exponencial
Ecuación:	$y = A \cdot \exp(x/t) + y_0$
A	-21,50152 ± 0,58051
t	-17,79767 ± 1,27969
Y₀	29,74119 ± 0,2871
R²	0,99275

TABLA N° 16
DATOS DE LA CANTIDAD DE BIOMASA Y CAPACIDAD DE
ADSORCIÓN

W (g)	q (mg/g)
X	Y
0,1000	22,49
0,1502	25,34
0,2000	26,36
0,2500	27,78
0,3000	28,7
0,3500	28,87
0,4001	29

TABLA N° 17

DATOS DEL MODELO, ECUACIÓN, COEFICIENTES A, B1, B2
DESVIACIÓN ESTANDAR, COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN
PARA HALLAR LA CANTIDAD ÓPTIMA DE BIOMASA

Modelo:	Polinomial
Ecuación:	$Y = A + B1 * X + B2 * X^2$
A	17,05042 ± 0,73344
B1	65,56687 ± 6,476
B2	-89,7775 ± 12,75825
R²	0,99007
SD	0,29254

I. APENDICE

El siguiente tratamiento de los resultados fue realizado utilizando Microsoft Office Excel.

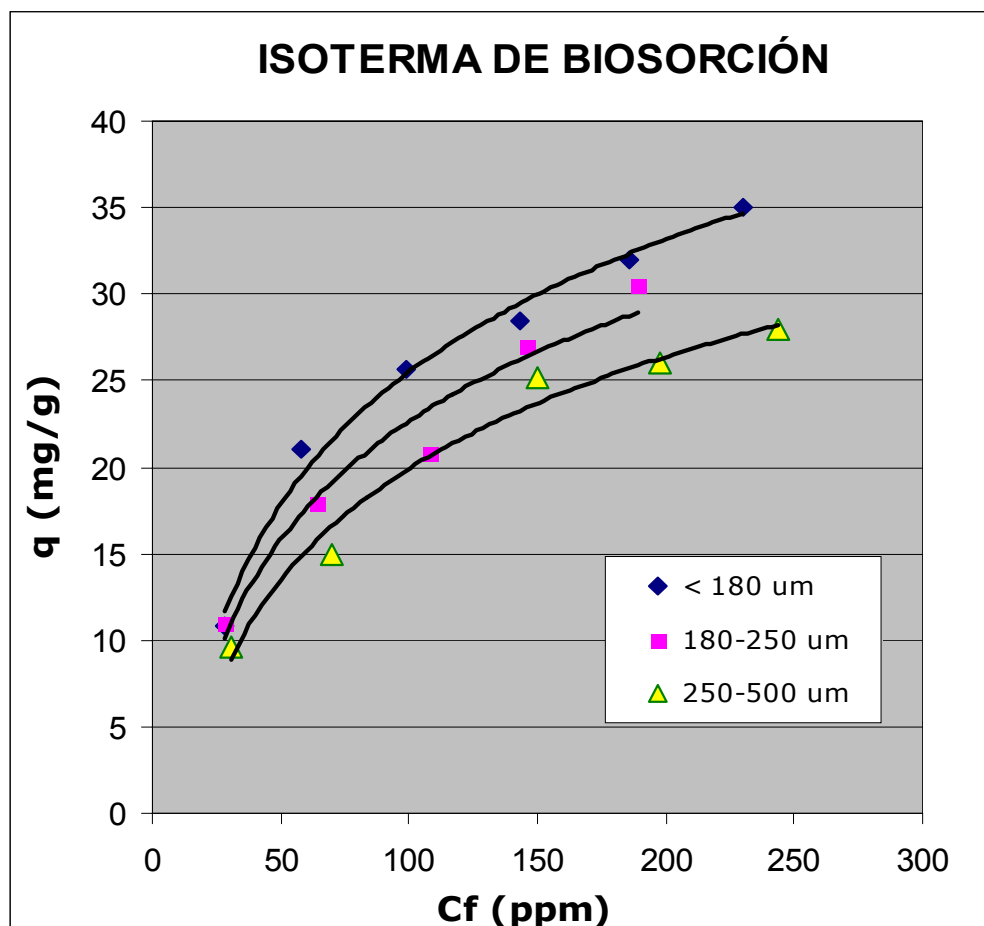


Fig. N° 01: Isoterma de biosorción de Co (II) utilizando la biomasa pre-tratada *Macrosystis pyrifera* para los tamaños de partícula < 180 µm, 180-250 µm y 250-500 µm, tiempo de agitación 24 h a 110 rpm, vol. de solución 100 mL, pH=5, masa del bioadsorbente 0,2 g.

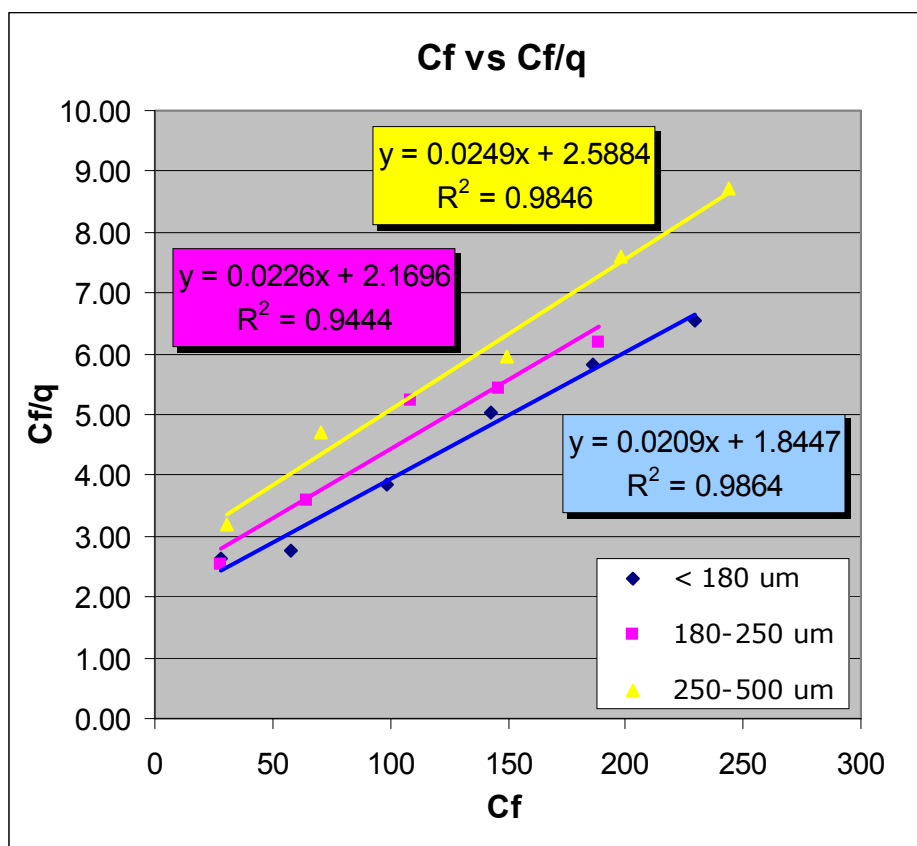


Fig. N° 02: Linearización de la ecuación de Langmuir. Condiciones: tamaños de partículas de la biomasa pre-tratada *Macrotytis pyrifera* < 180 um, 180-250 um y 250-500 um, tiempo de agitación de 24 h a 110 rpm, vol. de solución 0,1 L, peso del bioadsorbente 0,2 g.

TABLA N° 1

**DATOS DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN Y
CONSTANTE b DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE LANGMUIR
PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR DE 180 μm**

Tamaño de partícula:	<180 μm
Ecuación:	$Y = 0,0209 X + 1,8447$
q_{max} (mg/g)	47,85
B	0,0113

TABLA N° 2

**DATOS DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE BIOSORCIÓN Y
CONSTANTE b DE LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE LANGMUIR
PARA LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS: 180-250 μm Y 250-500 μm**

Tamaños de partículas:	180-250 μm	250-500 μm
Ecuación:	$Y = 0,0226 X + 2,1696$	$Y = 0,0249 X + 2,5884$
q_{max} (mg/g)	44,25	40,16
b	0,0104	0,0096

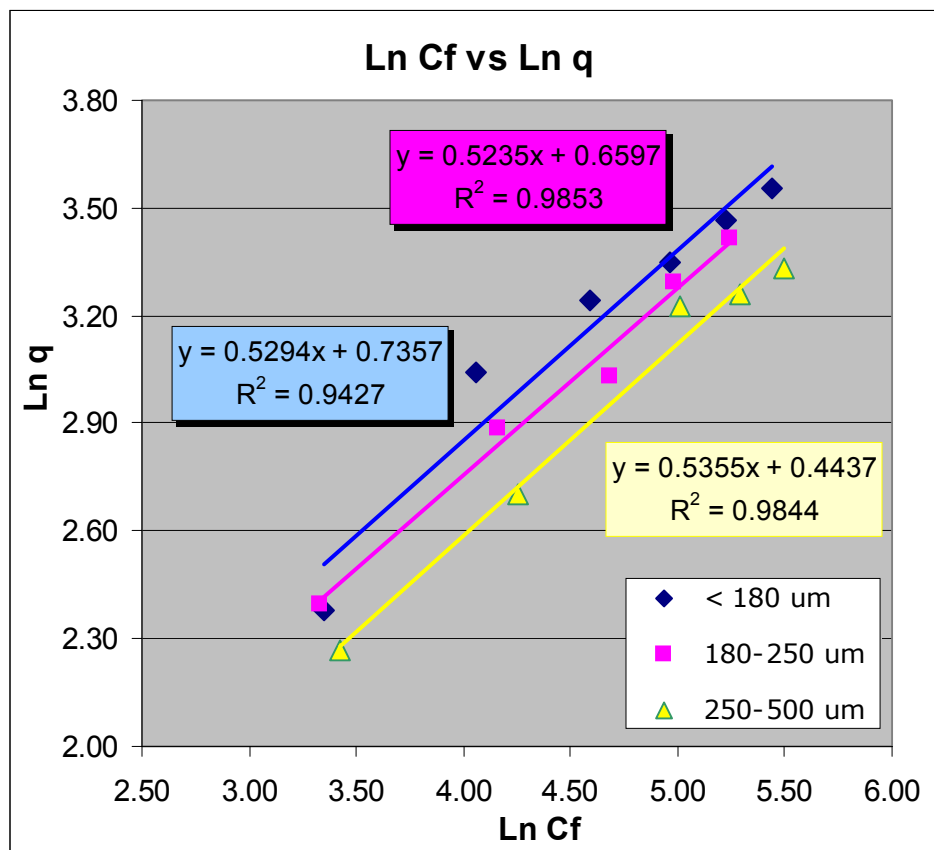


Fig. N° 03: Linearización de la ecuación de Freundlich. Condiciones: tamaños de partículas de la biomasa pre-tratada *Macrotytis pyrifera* < 180 um, 180-250 um y 250-500 um, tiempo de agitación de 24 h a 110 rpm, vol. de solución 0,1 L, masa del bioadsorbente 0,2 g.

TABLA N° 3

DATOS DE LAS CONSTANTES K Y n EN LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE FREUNDLICH PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA MENOR DE 180 µm

Tamaño de partícula:	<180 µm
Ecuación:	$Y = 0,52949 X + 0,7357$
K	2,09
N	1,89

TABLA N° 4

DATOS DE LAS CONSTANTES K Y n EN LA ECUACIÓN LINEARIZADA DE FREUNDLICH PARA LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS 180-250 µm Y 250-500 µm

Tamaños de partículas:	180-250 µm	250-500 µm
Ecuación:	$Y = 0,5235 X + 0,6597$	$Y = 0,5355 X + 0,4437$
K	1,93	1,56
n	1,91	1,87

Bioadsorbentes	Capacidad máxima de biosorción (mmol/g)	Referencias
Polímero Gellan	0,71	(4)
Levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,08	(39)
Arcilla Kaolinita	0,02	(24)
<i>Macrosytis pyrifera</i>	0,81	Presente tesis

Tabla: Máxima capacidad de biosorción de cobalto utilizando diferentes bioadsorbentes reportados.